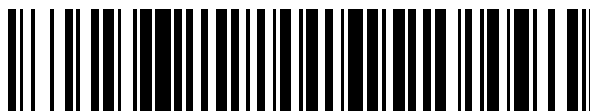


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 150**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/22** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2015 PCT/EP2015/077298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087240**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2015 E 15798103 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3227346**

54 Título: **Sistema de agente aglutinante para pinturas de alto brillo**

30 Prioridad:

**03.12.2014 EP 14196160**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.07.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TROMSDORF, ULRICH;  
AL-HELLANI, RABIE;  
LUCAS, FREDERIC y  
ROLLER, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 719 150 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema de agente aglutinante para pinturas de alto brillo

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una dispersión polimérica acuosa mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, el cual se caracteriza porque en un medio de polimerización acuoso

5 a) en una primera etapa de polimerización se polimerizan

≥ 0,1 y ≤ 15 % en peso de al menos un ácido mono o dicarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> α,β monoetilénicamente insaturado (monómeros A1),

10 ≥ 0,1 y ≤ 40 % en peso de al menos un compuesto monoetilénicamente insaturado con al menos un grupo hidroxilo (monómeros B1),

≥ 50 y ≤ 99,8 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que se diferencia de los monómeros A1 y B1 (monómeros C1),

15 sumando las cantidades de los monómeros A1 a C1 100 % en peso, en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un regulador de cadena de radicales, así como opcionalmente en presencia de un agente auxiliar de dispersión, con la condición de que

- la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elija de tal manera que el polímero 1 obtenido de la primera etapa de polimerización presente un peso molecular medio en peso en el intervalo de ≥ 5000 y ≤ 40000 g/mol,
- el tipo y las cantidades de los monómeros A1 a C1 se elijan de tal manera que el polímero 1 obtenido presente una temperatura de transición vítrea Tg<sup>1</sup> medida según DIN EN ISO 11357-2 (2013-09) en el intervalo de ≥ 20 °C, tras ello en presencia del polímero 1

20 b) en una segunda etapa de polimerización se polimerizan

≤ 1,0 % en peso de al menos un ácido mono o dicarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> α,β monoetilénicamente insaturado (monómeros A2),

25 ≥ 0,1 y ≤ 40 % en peso de al menos un compuesto monoetilénicamente insaturado con al menos un grupo hidroxilo (monómeros B2),

≥ 60 y ≤ 99,9 % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que se diferencia de los monómeros A2 y B2 (monómeros C2),

30 sumando las cantidades de los monómeros A2 a C2 100 % en peso, en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un regulador de cadena de radicales, así como opcionalmente en presencia de un agente auxiliar de dispersión, con la condición de que

- la proporción de pesos de la suma de las cantidades totales de monómeros A1 a C1 (cantidad de monómeros total 1) con respecto a la suma de las cantidades totales de monómeros A2 a C2 (cantidad de monómeros total 2) se encuentre en el intervalo de 5:95 a 70:30,
- la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elija en la segunda etapa de polimerización de tal manera que el polímero total obtenido tras la segunda etapa de polimerización presente un peso molecular medio en peso de ≤ 75000 g/mol, y
- la cantidad del medio auxiliar de dispersión sea de ≤ 3,0 % en peso referido a la suma de cantidad de monómeros total 1 y cantidad de monómeros total 2 (cantidad de monómeros total).

40 La presente invención se refiere además de ello a la dispersión de polimerizado acuosa misma, así como a su uso en diferentes ámbitos de aplicación, en particular para la producción de fórmulas de revestimiento de alto brillo.

Para la presente invención se parte del siguiente estado de la técnica.

45 El documento WO 2011/073341 divulga de esta manera una dispersión de polimerizado acuosa de un polimerizado de dispersión de al menos dos etapas para usos de revestimiento, comprendiendo su primera etapa al menos un (met)acrilato hidroxilo, cuyo índice de hidroxilo es de ≥ 2 mg KOH/g de polímero y su índice de acidez de no más de 10 mg KOH/g de polímero.

50 El documento WO 2011/080067 describe una dispersión de polimerizado acuosa de al menos un polimerizado de dispersión de al menos dos etapas para usos de revestimiento de uno o de dos componentes, cuyo polimerizado de la primera etapa contiene al menos un (met)acrilato hidroxilo, cuyo índice de hidroxilo es de ≥ 2 mg KOH/g de polímero y cuyo índice de acidez no es de más de 10 mg KOH/g de polímero.

En el documento WO 2012/130712 se divulga un polimerizado en emulsión de dos etapas, presentando el polimerizado disperso de la primera etapa de polimerización una temperatura de transición vítrea de > 50 °C y un peso molecular medio en peso de 5 a 100 kDa y al menos un ácido carboxílico, comprendiendo también al menos otro monómero especial.

El documento WO 2012/140042 describe polimerizados en emulsión de dos etapas, los cuales consisten en una primera etapa de polimerización hidroplastificable ácida con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 10 a 125 °C y una segunda etapa de polimerización menos ácida con un índice de acidez de como máximo 23 mg KOH/g de polímero.

- 5 Según el documento EP-A 2371870 se divulgan polimerizados en emulsión de dos etapas, presentando el polimerizado de la primera etapa de polimerización una proporción en peso de 10 a 30 % en peso (referido al polímero total), un peso molecular medio en peso en el intervalo de 1000 a 4500 g/mol y un índice de acidez de 5 a 100 mg KOH/g de polímero. Presentando por el contrario el polimerizado de la segunda etapa de polimerización un índice de acidez, el cual es como máximo la mitad de alto que el índice de acidez del polimerizado de la primera etapa de polimerización. El peso molecular promedio del segundo polimerizado ha de ser > 20000 g/mol.

10 El documento EP-A 1978043 divulga frente a ello un polimerizado en emulsión de varias etapas, el cual consiste en un primer polimerizado ácido con un índice de acidez de 10 a 100 mg KOH/g de polímero, neutralizándose los grupos ácidos. El polimerizado de la segunda etapa de polimerización presenta un índice de acidez de < 5 mg KOH/g de polímero, un índice de hidroxilo de < 5 mg KOH/g de polímero y contiene de 0,5 a 5 % en peso de un monómero poliinsaturado en forma integrada por polimerización.

15 La solicitud de patente no publicada, la cual se basa en la solicitud de prioridad europea con el número de solicitud 14175337.6 se refiere a dispersiones de polimerizado acuosas para el uso en revestimientos de protección contra la corrosión de uno o de dos componentes, las cuales se caracterizan porque tanto los polímeros de la primera etapa de polimerización, como también de la segunda, presentan un índice de acidez de  $\leq$  10 mg KOH/g de polímero y un índice de hidroxilo de  $\leq$  1 mg KOH/g.

20 Ha sido tarea de la presente invención poner a disposición dispersiones poliméricas para masas de revestimiento, las cuales en la producción no utilicen o utilicen solo una pequeña cantidad de agente auxiliar de dispersión y conduzcan a revestimientos con un comportamiento de brillo mejorado, así como a una turbidez menor.

25 La tarea se solucionó mediante las dispersiones poliméricas acuosas accesibles según el procedimiento definido inicialmente.

La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) en un medio acuoso se ha descrito anteriormente múltiples veces y es por lo tanto conocida suficientemente por el experto [compárese para ello polimerización en emulsión en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer-Verlag, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se produce habitualmente de tal manera que se distribuyen los monómeros, normalmente mediante el uso de agentes auxiliares de dispersión, como agentes emulsionantes y/o coloides protectores, de manera dispersa en medio acuoso y se polimerizan mediante al menos un iniciador de polimerización radical soluble en agua. A menudo en las dispersiones de polimerizado acuosas obtenidas se reducen los contenidos residuales de monómeros que no han reaccionado mediante métodos químicos o físicos conocidos también por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115], se ajusta a un valor deseado el contenido de sustancia sólida del polimerizado mediante dilución con concentración o se añaden a la dispersión de polimerizado acuosa otros aditivos habituales, como por ejemplo aditivos de modificación de la espuma o de la viscosidad. El procedimiento según la invención se diferencia de este modo de proceder general solo en que se lleva a cabo en dos etapas manteniéndose los parámetros de marco mencionados.

45 Para la producción de la dispersión de polímero acuosa accesible con el procedimiento según la invención mediante polimerización en emulsión acuosa de dos etapas pueden usarse los siguientes monómeros etilénicamente insaturados A1, A2, B1, B2, así como C1 y C2: como monómeros A1 y A2 se tienen en consideración todos los ácidos mono o dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>,  $\alpha,\beta$  monoetilénicamente insaturados, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico. Los monómeros A1 y A2 comprenden no obstante también los anhídridos de correspondientes ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$  monoetilénicamente insaturados, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaleico. Los monómeros A1 y A2 están seleccionados de manera preferente del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, siendo particularmente preferentes el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico. Los monómeros A1 y A2 comprenden naturalmente también las sales solubles en agua completa o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metales alcalinos o de amonio de los ácidos mencionados anteriormente.

Como monómeros B1 y B2 se tienen en consideración todos los compuestos monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo hidroxilo, como en particular todos los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo, ventajosamente

hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y de manera particularmente preferente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, considerándose en el marco de esta publicación como monómeros B1 y B2 también los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, es decir, que han reaccionado con óxidos de alquileo (esencialmente óxido de etileno y óxido de propileno). De manera ventajosa el monómero B1 y B2 con contenido de grupos de hidroxialquilo está seleccionado del grupo que comprende monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxi-butilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo y metacrilato de 2-hidroxi-etilo. De manera en particular ventajosa se usa acrilato de 2-hidroxi-etilo y/o metacrilato de 2-hidroxi-etilo, siendo particularmente preferente el metacrilato de 2-hidroxi-etilo.

Los monómeros B1 y B2 han de comprender también aquellos acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, los cuales presentan más de un grupo hidróxilo, por ejemplo de dos a cinco, preferentemente de dos a cuatro, de manera particularmente preferente de dos a tres grupos hidroxilos. Son ejemplos de ello monoacrilato y metacrilato de glicerina, monoacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, monoacrilato y metacrilato de pentaeritrito, así como monoacrilatos y metacrilatos de alcoholes de azúcar, como por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol e isomaltitol.

Como monómeros C1 y C2 se tienen en consideración principalmente todos los compuestos etilénicamente insaturados, los cuales se diferencian de los monómeros A1, A2, B1 y B2, como éster alquílico de ácido (met)acrílico, debiendo quedar comprendidos preferentemente aquellos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, cuyo radical alquilo lineal o ramificado presenta de 1 a 20 átomos de carbono, de manera particularmente preferente de 1 a 10, de manera muy particularmente preferente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono. Es importante en este sentido que el modo de escritura compuestos de "ácido (met)acrílico" o compuestos de "(met)acrilato" ha de comprender en general tanto los correspondientes compuestos de ácido acrílico, como también los correspondientes compuestos de ácido metacrílico.

Se mencionan como ejemplos de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster n-propílico de ácido (met)acrílico, éster n-butílico de ácido (met)acrílico, éster isobutílico de ácido (met)acrílico, éster sec-butílico de ácido (met)acrílico, éster n-pentílico de ácido (met)acrílico, éster isopentílico de ácido (met)acrílico, éster metilbutílico de ácido (met)acrílico, éster n-hexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilbutílico de ácido (met)acrílico, éster pentílico de ácido (met)acrílico, éster n-heptílico de ácido (met)acrílico, éster n-octílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-propilheptílico de ácido (met)acrílico, éster n-decílico de ácido (met)acrílico, éster undecílico de ácido (met)acrílico y/o éster n-dodecílico de ácido (met)acrílico.

Como ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico son preferentes metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y/o acrilato de 3-propilheptilo.

Como monómeros C1 y C2 se tienen en consideración también compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C.

En el caso de los compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C se trata de sistemas aromáticos opcionalmente sustituidos con un grupo vinilo, el cual se encuentra en conjugación con el sistema de anillo aromático.

Estos compuestos aromáticos vinílicos sustituidos presentan a menudo uno o varios, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 10 átomos de carbono, a menudo 1 a 6 y de manera preferente 1 a 4 átomos de carbono, que puede encontrarse en el compuesto aromático o en el grupo vinilo. En caso de encontrarse el sustituyente en el compuesto aromático, entonces el sustituyente puede encontrarse de manera preferente en orto o para posición, de manera particularmente preferente en para posición con el grupo vinilo.

Como compuestos aromáticos vinílicos se tienen en consideración en particular viniltolueno, vinilnaftalina,  $\alpha$  y p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y/o estireno, siendo particularmente preferentes sin embargo estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno.

Los monómeros C1 y C2 comprenden no obstante también nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, como en particular dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y de manera particularmente preferente acrilonitrilo, éster vinílico de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, como en particular laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, butirato de vinilo y acetato de vinilo, de manera preferente sin embargo acetato de vinilo, haluro de vinilo y de vinilideno con hasta 10 átomos de C, como en particular compuestos etilénicamente insaturados con cloro, flúor o bromo, de manera preferente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y éter de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, como ventajosamente éter metilvinílico, éter etilvinílico, éter n-propilvinílico, éter isopropilvinílico, éter n-butilvinílico, éter sec-butilvinílico, éter isobutilvinílico, éter terc-butilvinílico y éter n-octilvinílico, siendo preferentes viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C.

En medida subordinada, es decir,  $\leq 20$  % en peso, ventajosamente  $\leq 10$  % en peso y en particular preferentemente  $\leq 5$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad total de los monómeros C1 o C2, los monómeros C1 y C2

5 pueden comprender también los siguientes monómeros etilénicamente insaturados funcionalizados: compuestos orgánicos, los cuales presentan al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados, di y poli(met)acrilatos, diacrilato de 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiletano, tri y tetra(met)acrilato de pentaeritritol, 1,2-, 1,3- y 1,4-divinilbenceno, así como mezclas de estos. Son particularmente preferentes los compuestos seleccionados del grupo consistente en divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butanodiol y metacrilato de alilo.

10 Otros compuestos etilénicamente insaturados funcionalizados que pueden usarse según la invención están seleccionados del grupo consistente en éster etílico del ácido 2-(2-oxo-imidazolidina-1-il)(met)acrílico ((met)acrilato ureidoetilico), metacrilato de N-[2-(2-oxo-oxazolidina-3-il)-etil], acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de actoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, acrilamida de diacetona (DAAM) y metacrilamida de diacetona. Son preferentes en este grupo éster etílico del ácido 2-(2-oxo-imidazolidina-1-il)(met)acrílico, metacrilato de (acetoacetoxi)etilo, acrilamida de diacetona y/o metacrilamida de diacetona, son particularmente preferentes éster etílico del ácido 2-(2-oxo-imidazolidina-1-il)(met)acrílico y metacrilato de (acetoacetoxi)etilo.

15 Forman parte también de los compuestos etilénicamente insaturados funcionalizados que pueden usarse según la invención, compuestos con un grupo (met)acrilato y uno epoxi. Se mencionan en particular acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, preferentemente metacrilato de glicidilo.

20 Forman parte también de los compuestos etilénicamente insaturados funcionalizados que pueden usarse según la invención amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados a razón de  $\alpha,\beta$ , preferentemente a razón de las amidas de los monómeros A1 y A2, siendo particularmente preferentes amida de ácido (met)acrílico, amida de ácido crotonico o amidas de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, diamida de ácido itacónico, diamida de ácido maleico o diamida de ácido fumárico. Son particularmente preferentes amida de ácido metacrílico y/o amida de ácido acrílico, siendo muy particularmente preferente amida de ácido acrílico.

25 Es importante según la invención que los monómeros mencionados previamente A1 o A2, B1 o B2, así como C1 o C2 se usan individualmente o como mezclas. De los monómeros A1 a C1 o A2 a C2 pueden disponerse correspondientemente las cantidades totales o parciales en el medio de polimerización acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización y añadirse mediante dosificación las eventualmente cantidades parciales restantes en condiciones de polimerización. Es posible no obstante también añadir mediante dosificación las cantidades totales de los monómeros A1 a C1 o A2 a C2 al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización. De manera ventajosa se dispone en la primera etapa de polimerización al menos una cantidad parcial de  $\leq 10\%$  en peso de los monómeros A1 a C1 en el medio de polimerización acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización y la cantidad restante que falta se añade mediante dosificación al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización, mientras que en la segunda etapa de polimerización se añade mediante dosificación la cantidad total de los monómeros A2 a C2 al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización. En este caso los monómeros A1 a C1 o A2 a C2 pueden añadirse mediante dosificación al medio de polimerización acuoso correspondientemente en flujos individuales, como mezcla de monómeros o en forma de una emulsión de monómeros acuosa de manera discontinua, así como de manera continua con flujos de cantidad igual o cambiante.

30 Con particular ventaja se usan los monómeros de la primera y de la segunda etapa de polimerización sin embargo correspondientemente como mezclas de monómeros. De manera ventajosa se añade mediante dosificación al menos una parte de las mezclas de monómeros de la primera o de la segunda etapa de polimerización al medio de polimerización en condiciones de polimerización.

35 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales para la producción de los polimerizados de dispersión se lleva a cabo normalmente en presencia de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 4 % en peso y en particular de 0,1 a 3 % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total (en correspondencia con la suma de cantidad de monómeros total 1 y cantidad de monómeros total 2), de un iniciador de polimerización radical (iniciador de radicales). Como iniciadores de radicales se tienen en consideración todos aquellos, los cuales son capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa radical. Puede tratarse en este caso en principio tanto de peróxidos, como también de compuestos azo. Naturalmente se tienen en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse principalmente peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o amonio del ácido peroxodisulfúrico, tal como por ejemplo sus sales de mono- y disodio, -potasio o amonio o peróxidos orgánicos, tales como alquilhidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-terc-butilo o di-cumilo. Como compuesto azo se usan esencialmente 40 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Naturalmente pueden usarse también sistemas de iniciador redox como iniciadores de radicales. Como agente de oxidación para sistemas de iniciador redox se tienen en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tales como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sulfito de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio,

metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de potasio- y/o sodio-formaldehído, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

Por inicio de la reacción de polimerización se entiende el principio de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el recipiente de polimerización después de la formación de radicales del iniciador de radicales. En ese caso el inicio de la reacción de polimerización puede producirse mediante la adición de iniciador de radicales a la mezcla de polimerización acuosa en el recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Es posible no obstante también que una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales se añada a la mezcla de polimerización acuosa que contiene los monómeros dispuestos previamente en el recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para iniciar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura y que se ajusten tras ello en la mezcla de polimerización acuosa condiciones de polimerización. Con condiciones de polimerización se entienden en este caso en general aquellas temperaturas y presiones en las que se desarrolla la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con suficiente velocidad de polimerización. Dependen en particular del iniciador de radicales usado. De manera ventajosa el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de tal modo que el iniciador de radicales presenta un periodo de semidesintegración de < 3 horas y en particular de manera ventajosa de < 1 hora y en este caso se encuentran disponibles siempre radicales iniciadores suficientes para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se tiene en consideración todo el intervalo de 0 a 170 °C. En este caso se emplean por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular preferentemente de 60 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales puede llevarse a cabo a una presión inferior, igual o mayor a 1 atm [1,013 bares (absoluta), presión atmosférica], de modo que la temperatura de polimerización puede superar 100 °C y ascender hasta 170 °C. En el caso de presencia de monómeros A1 a C2 con un bajo punto de ebullición se lleva a cabo la polimerización en emulsión de manera preferente a presión elevada. En este caso la presión puede adoptar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bares (absoluta) o más altos. Si la polimerización en emulsión se lleva a cabo con presión negativa, se ajustan presiones de 950 milibares, con frecuencia de 900 milibares y a menudo 850 milibares (absoluta). De manera ventajosa la polimerización en emulsión acuosa por radicales se lleva a cabo a 1 atm con exclusión de oxígeno, en particular en atmósfera de gas inerte, como por ejemplo en nitrógeno o argón.

La cantidad total de iniciador de radicales puede ajustarse según la invención en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización. Es posible no obstante también disponer eventualmente solo una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización y añadir entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales la cantidad total o la cantidad restante eventualmente faltante en la primera y/o segunda etapa de polimerización de conformidad con el consumo de manera continua o discontinua. Naturalmente pueden usarse en la primera y en la segunda etapa de polimerización diferentes iniciadores de radicales en diferentes cantidades. En una forma de realización preferente se dispone la cantidad total del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización.

Normalmente la cantidad total de los iniciadores de radicales es de  $\geq 0,05$  y  $\leq 5$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0,1$  y  $\leq 3$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 0,1$  y  $\leq 1,5$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total.

Para el ajuste de los pesos moleculares medios en peso de los polímeros formados en la primera y en la segunda etapa de polimerización se usan compuestos que transfieren cadenas de radicales (reguladores de cadenas de radicales). En este caso se usan esencialmente compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos, tal como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetraclorocarbono, tetrabromocarbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tal como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, tal como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, tal como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tal como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, ácido mercaptoalcano y sus derivados, como 6-metilheptiléster del ácido 3-mercaptopropiónico o 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoacético, así como todos los demás compuestos de azufre descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tal como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, tal como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, tal como

divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, tal como por ejemplo tolueno. Es posible no obstante también usar mezclas de reguladores de cadena de radicales mencionados anteriormente no perjudiciales.

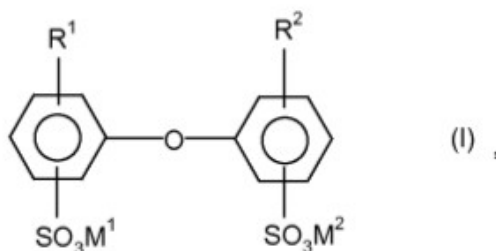
5 La cantidad total del regulador de cadena de radicales puede disponerse según la invención en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización. Es posible no obstante también disponer eventualmente solo una cantidad parcial del regulador de cadena de radicales en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización y añadirse entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales la cantidad total o la cantidad restante que eventualmente falta en la primera y/o  
10 segunda etapa de polimerización en dependencia de la necesidad de manera continua o discontinua. Naturalmente pueden usarse en la primera y en la segunda etapa de polimerización diferentes reguladores de cadenas de radicales en diferentes cantidades. Es esencial no obstante que el tipo y las cantidades de los reguladores de cadenas de radicales en la primera y en la segunda etapa de polimerización se elijan de tal manera que se mantengan los pesos moleculares medios en peso indicados.

15 Normalmente la cantidad de reguladores de cadenas de radicales es en la primera etapa de polimerización de  $\geq 0,1$  y  $\leq 20$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 10$  % en peso y de manera particularmente preferente  $\geq 1,0$  y  $\leq 7,5$  % en peso referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 1 y en la segunda etapa de polimerización de  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,1$  y  $\leq 5,0$  % en peso y de manera particularmente preferente  $\geq 0,1$  y  $\leq 2,0$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 2.

20 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo opcionalmente también en presencia de agentes auxiliares de dispersión, los cuales mantienen distribuidas de forma dispersa tanto las gotitas de monómero, como también las partículas de polimerizado en la fase acuosa y garantizan de esta manera la estabilidad de las dispersiones acuosas generadas de los polimerizados de dispersión. Como tales se tienen en consideración tanto los coloides protectores, como también los agentes emulsionantes, usados habitualmente para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosas radicales.

25 Son coloides protectores adecuados por ejemplo alcoholes polivinílicos, derivados de la celulosa o copolímeros con contenido de vinilpirrolidona. Una descripción exhaustiva de otros coloides adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Naturalmente pueden usarse también mezclas de agentes emulsionantes y/o coloides protectores. De manera preferente se usan como agentes auxiliares de dispersión exclusivamente agentes emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran  
30 habitualmente por debajo de 1000. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deberán ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que en caso de duda puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. En general los agentes emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con agentes emulsionantes no iónicos. Esto mismo es  
35 válido también para agentes emulsionantes catiónicos, mientras que los agentes emulsionantes aniónicos y catiónicos en la mayoría de los casos no son compatibles entre sí. Son agentes emulsionantes habituales por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C4 a C12), alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50; resto alquilo: C8 a C36), así como sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C8 a C12), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C12 a C18) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C4 a C12), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C9 a C18). Otros agentes emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Como sustancias tensioactivas han resultado adecuados además de ello compuestos de la fórmula general I



45 en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan átomos de H o alquilo  $C_4$  a  $C_{24}$  y no son al mismo tiempo átomos de H, y  $M^1$  y  $M^2$  pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I),  $R^1$  y  $R^2$  significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, no siendo  $R^1$  y  $R^2$  al mismo tiempo dos átomos de H.  $M^1$  y  $M^2$  son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son particularmente ventajosos compuestos (I), en los cuales  $M^1$  y  $M^2$  son sodio,  
50  $R^1$  es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y  $R^2$  es un átomo de H o  $R^1$ . Con frecuencia se usan mezclas

técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la empresa Dow Chemical Company). Los Compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo del documento US-A 4269749, y pueden obtenerse en el mercado.

5 En caso de usarse según la invención agentes auxiliares de dispersión, entonces se usan de manera ventajosa agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y de manera particularmente ventajosa aniónicos.

10 En una forma de realización específica de la presente invención se usan como agentes emulsionantes aquellos que se integran durante la polimerización en emulsión por radicales en el polímero. En este caso se trata normalmente de compuestos, los cuales portan al menos un grupo polimerizable por radicales, seleccionado preferentemente del grupo consistente en alilo, acrilato, metacrilato y éter de vinilo, y al menos un grupo de actuación emulsionante, seleccionado de manera preferente del grupo indicado anteriormente.

15 Éstos son por ejemplo agentes emulsionantes que pueden integrarse de las marcas Bisomer® MPEG 350 MA de la empresa Laporte, Hitenol® BC-20 (APEO), Hitenol® BC-2020, Hitenol® KH-10 o Noigen® RN-50 (APEO) de la empresa Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Maxemul® 6106, Maxemul® 6112, Maxemul® 5010, Maxemul® 5011 de la empresa Croda, Sipomer® PAM 100, Sipomer® PAM 200, Sipomer® PAM 300, Sipomer® PAM 4000, Sipomer® PAM 5000 de la empresa Rhodia, Adeka® Reasoap® PP-70, Adeka® Reasoap® NE-10, Adeka® Reasoap® NE-20, Adeka® Reasoap® NE-30, Adeka® Reasoap® NE-40, Adeka® Reasoap® SE-10N, Adeka® Reasoap® SE-1025A, Adeka® Reasoap® SR-10, Adeka® Reasoap® SR-1025, Adeka® Reasoap® SR-20, Adeka® Reasoap® ER-10, Adeka® Reasoap® ER-20, Adeka® Reasoap® ER-30, Adeka® Reasoap® ER-40 de la empresa Adeka, Pluriol® A 010 R, Pluriol® A 12 R, Pluriol® A 23 R, Pluriol® A 46 R, Pluriol® A 750 R, Pluriol® A 950 R, Pluriol® A 590 I, Pluriol® A 1190 I, Pluriol® A 590 V, Pluriol® A 1190 V, Pluriol® A 5890 V, Pluriol® A 308 R y DAA ES 8761 de la empresa BASF SE, Latemul® S 180 A y Latemul® S 180 de la empresa Kao, Elemiol® JS-2 de la empresa Sanyou Kasei, Aquaron® HS-1025 de la empresa Daiichi Kogyo Seiyaku, así como C12-AMPS de la empresa Lubrizol.

20 Es esencial para el procedimiento no obstante, que la cantidad de agentes auxiliares de dispersión usados opcionalmente sea de  $\leq 3$  % en peso, preferentemente de  $\leq 1$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 0,3$  y  $\leq 0,7$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total. Naturalmente puede llevarse a cabo el procedimiento de la invención también en ausencia de agentes de dispersión.

30 Según la invención la cantidad total del agente auxiliar de dispersión usado opcionalmente en el medio de reacción acuoso puede disponerse antes del inicio de la reacción de polimerización. Es posible no obstante también disponer eventualmente solo una cantidad parcial del agente auxiliar de dispersión en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización y añadir entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales la cantidad total o la cantidad restante eventualmente faltante en la primera y/o segunda etapa de polimerización en dependencia de la necesidad de manera continua o discontinua. Naturalmente pueden usarse en la primera y en la segunda etapa de polimerización diferentes agentes auxiliares de dispersión en diferentes cantidades. De manera ventajosa se dispone una cantidad parcial ( $\leq 50$  % en peso) del agente auxiliar de dispersión en el recipiente de reacción y las cantidades restantes que faltan ( $\geq 50$  % en peso) se añaden mediante dosificación de forma continua en la primera y en la segunda etapa de polimerización.

35 Normalmente la cantidad de agentes auxiliares de dispersión es en la primera etapa de polimerización de  $\geq 0,05$  y  $\leq 5,0$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0,1$  y  $\leq 2,5$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 0,3$  y  $\leq 2,0$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 1 y en la segunda etapa de polimerización de  $\geq 0,05$  y  $\leq 1,0$  % en peso, preferentemente de  $\geq 0,1$  y  $\leq 0,7$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 0,1$  y  $\leq 0,5$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 2.

40 Es importante que el procedimiento según la invención se lleve a cabo en la primera y/o en la segunda etapa de polimerización de manera ventajosa en presencia de un agente disolvente orgánico con un índice de evaporación de  $\geq 20$ , preferentemente  $\geq 25$  y  $\leq 500$  y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 30$  y  $\leq 200$ , determinado según DIN 53170 (2009-08). Como agentes disolventes son adecuados tanto agentes disolventes orgánicos solubles en agua, como también no solubles en agua, como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, como solvente nafta o mezclas de hidrocarburos aromáticos, tales como se comercializan por ejemplo como Solvesso® 100, 150 o 200, ésteres de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato (Texanol® de la empresa Eastman), acetato de éter monometílico de dipropilenglicol, acetato de éter monoetilico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, éter como butilglicol, dioxano, etilglicoléter, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter mono-n-butílico de dietilenglicol, éter mono-n-hexílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter dimetilico de dietilenglicol, éter di-n-butílico de dietilenglicol, éter di-n-hexílico de dietilenglicol, éter di-2-etilhexílico de etilenglicol, éter di-n-butílico de etilenglicol, éter di-n-hexílico de etilenglicol, éter di-n-propílico de etilenglicol, éter dimetilico de dipropilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter mono-n-butílico de dipropilenglicol, éter mono-n-propílico de dipropilenglicol, éter mono-terc-butílico de dipropilenglicol, éter di-terc-butílico de dipropilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter mono-n-propílico de propilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol, éter mono-terc-butílico de propilenglicol, éter difenílico de propilenglicol, éter mono-n-butílico de propilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol y poli(alilglicidileter),



cetonas como diisobutilcetona, metilisoamilcetona o etilamilcetona, agentes disolventes orgánicos con contenido de halógeno como cloruro de metileno o fluoroetano de tricloroformo u otros agentes disolventes orgánicos, como por ejemplo alcohol bencílico, ftalato de dibutilo, propilenglicol y/o tris(butoxietilo)fosfato, siendo particularmente adecuados butilglicol, Solvesso® 100 y/o éter mono-n-butílico de propilenglicol.

- 5 La cantidad total de agente disolvente orgánico es de  $\leq 50$  % en peso, preferentemente de  $\geq 1,0$  y  $\leq 25$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 5,0$  y  $\leq 20$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total.

10 Según la invención la cantidad total del agente disolvente orgánico puede disponerse en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización. Es posible no obstante también disponer eventualmente solo una cantidad parcial del agente disolvente orgánico en el medio de reacción acuoso antes de iniciarse la reacción de polimerización y añadir entonces en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales la cantidad total o la cantidad restante eventualmente faltante en la primera y/o segunda etapa de polimerización en dependencia de la necesidad de manera continua o discontinua. Naturalmente pueden usarse en la primera y en la segunda etapa de polimerización diferentes agentes disolventes orgánicos en diferentes cantidades. De manera preferente se añade mediante dosificación la cantidad total de agente disolvente orgánico de manera distribuida en la primera y segunda etapa de polimerización en condiciones de polimerización, en particular como componente de las mezclas de monómeros.

20 Normalmente la cantidad de agente disolvente orgánico en la primera etapa de polimerización es de  $\leq 50$  % en peso, preferentemente de  $\geq 1,0$  y  $\leq 25$  % en peso y de manera muy particularmente preferente de  $\geq 5,0$  y  $\leq 20$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 1 y en la segunda etapa de polimerización de  $\leq 50$  % en peso, preferentemente de  $\geq 1,0$  y  $\leq 25$  % en peso y de manera particularmente preferente de  $\geq 5,0$  y  $\leq 20$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 2.

25 La cantidad de monómeros A1 usada en la primera etapa de polimerización es de  $\geq 0,1$  y  $\leq 15$  % en peso, la cantidad de monómeros B1 de  $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso y la cantidad de monómeros C1 de  $\geq 50$  y  $\leq 99,8$  % en peso referido correspondientemente a la suma de las cantidades totales de monómeros A1 a C1 (cantidad de monómeros total 1).

De manera ventajosa se usan en la primera etapa de polimerización

- 30  $\geq 1$  y  $\leq 12$  % en peso ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico
- $\geq 5$  y  $\leq 35$  % en peso monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo
- 35  $\geq 60$  y  $\leq 94$  % en peso acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, estireno y/o metacrilato de metilo,

y de manera particularmente preferente

- $\geq 5$  y  $\leq 10$  % en peso ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- $\geq 15$  y  $\leq 35$  % en peso acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo,
- $\geq 60$  y  $\leq 80$  % en peso acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, estireno y/o metacrilato de metilo.
- 40 Es esencial para la invención que la cantidad del regulador de cadena de radicales se elija de tal manera que el polímero 1 obtenido de la primera etapa de polimerización presente un peso molecular medio en peso en el intervalo de  $\geq 5000$  y  $\leq 40000$  g/mol, ventajosamente  $\geq 7500$  y  $\leq 25000$  g/mol y en particular de manera ventajosa  $\geq 9000$  y  $\leq 20000$  g/mol.

45 El peso molecular medio en peso  $M_w$  se determina en esta publicación, cuando no se indique algo diferente, en general a través de una cromatografía de exclusión por tamaño (*size exclusion chromatography*, SEC), mediante el uso de tetrahidrofurano como eluyente y mediante estándares de polímero internos. El método y su realización son habituales para el experto. De manera ventajosa la determinación del peso molecular medio en peso se produce con tetrahidrofurano, que contiene 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente con una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura de columna. En este caso se diluyen las dispersiones de polímero acuosas en el eluyente de manera ventajosa a una concentración de aproximadamente 2 mg de polímero por ml, esta solución se filtra a través de un filtro de 0,2  $\mu\text{m}$  (Sartorius Minisart SRP 25) para eliminar una parte de gel eventualmente no soluble y de la solución filtrada obtenida se inyectan 100  $\mu\text{l}$  de esta solución. Como columnas se combinan tres columnas con un diámetro interior de 7,5 mm de la siguiente manera: precolumna de 5 cm (precolumna Plgel 10m Guard), seguida de dos columnas de separación de 30 cm conectadas en línea (correspondientemente Plgel 10 $\mu$  Mixed B). La detección se produce de manera ventajosa mediante un refractómetro diferencial Agilent 1100, fotómetro UV Agilent 1100 VWD, PSS SLD7000-BI- $M_w$ A (UV/254 nm/Agilent). La calibración es habitual para el experto y se produce con estándares de poliestireno de distribución, por ejemplo de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de  $M_w = 580$  a  $M_w = 7500000$ , así como hexilbenceno ( $M = 162$ ).

Según la invención se elegirán en la primera etapa de polimerización el tipo y las cantidades de los monómeros A1 a C1 de tal manera que el polímero 1 obtenido presente una temperatura de transición vítrea  $Tg^1$  medida según DIN EN ISO 11357-2 (2013-09) [análisis térmico diferencial, temperatura en el punto medio, velocidad de calentamiento 20 K/min] en el intervalo de  $\geq 20$  °C, ventajosamente de  $\geq 25$  y  $\leq 100$  °C y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 30$  y  $\leq 75$  °C. Es importante en este sentido que la temperatura de transición vítrea  $Tg^1$  en general se mida solo de polímeros 1, los cuales se produjeron sin el uso de agentes disolventes orgánicos.

En este caso es habitual para el experto que según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, cuarta edición, editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1980) la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos a lo sumo débilmente reticulados pueda estimarse con buena aproximación mediante el uso de la siguiente fórmula

$$1/Tg = x_1/Tg^1 + x_2/Tg^2 + \dots x_n/Tg^n,$$

significando  $x_1, x_2, \dots x_n$  las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y  $Tg^1, Tg^2, \dots Tg^n$  las temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos correspondientemente solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de la mayoría de los monómeros etilénicamente insaturados son conocidas (o pueden determinarse experimentalmente de manera sencilla conocida en sí) y se exponen por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, editorial Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

Es esencial sin embargo que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales en la primera etapa de polimerización puede llevarse a cabo ventajosamente también en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia del 0,01 al 10 % en peso, con frecuencia del 0,05 al 7,0 % en peso y a menudo del 0,1 al 4,0 % en peso de una semilla de polímero, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 1.

Una semilla de polímero se usa en particular cuando el tamaño de partícula de las partículas de polímero que van a producirse por medio de una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ha de ajustarse de manera controlada (véase para ello por ejemplo el documento US-A 2520959 y el documento US-A 3397165).

En particular se usa una semilla de polímero cuyas partículas de semilla de polímero presentan un diámetro medio en peso  $D_w$  de  $\leq 100$  nm, con frecuencia de  $\geq 5$  nm a  $\leq 50$  nm y a menudo de  $\geq 15$  nm a  $\leq 35$  nm. La determinación de los diámetros de partícula medios en peso  $D_w$  se produce en general según ISO 13321 con un *High Performance Particle Sizer* (medidor de partículas de alto rendimiento) de la empresa Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm.

Habitualmente la semilla de polímero se usa en forma de una dispersión de polímero acuosa.

Si se usa una semilla de polímero, entonces se usa de manera ventajosa una semilla de polímero extraña. A diferencia de una denominada semilla de polímero in situ, la cual se produce antes del comienzo de la polimerización en emulsión propiamente dicha en el recipiente de reacción y la cual, por regla general, presenta la misma composición monomérica que el polímero producido mediante la posterior polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se entiende por una semilla de polímero extraña una semilla de polímero que se produjo en una etapa de reacción separada y cuya composición monomérica es distinta de la del polímero producido mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, lo cual sin embargo no significa otra cosa sino que para la preparación de la semilla de polímero extraña y para la preparación de la dispersión de polímero acuosa se usan diferentes monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una semilla de polímero extraña es conocida para el experto y se produce habitualmente de tal manera que se dispone una cantidad relativamente pequeña de monómeros, así como una cantidad relativamente grande de agentes emulsionantes en un recipiente de reacción y se añade a la temperatura de reacción una cantidad suficiente de iniciador de polimerización.

De manera preferente según la invención se usa una semilla extraña de polímero con una temperatura de transición vítrea de  $\geq 50$  °C, con frecuencia de  $\geq 60$  °C o  $\geq 70$  °C y a menudo de  $\geq 80$  °C o  $\geq 90$  °C. En particular se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o de polimetilmetacrilato.

La cantidad total de semilla de polímero extraña puede disponerse en el recipiente de polimerización. Es posible no obstante también, disponer únicamente una cantidad parcial de la semilla de polímero extraña en el recipiente de polimerización y añadir la cantidad restante que queda durante la polimerización junto con los monómeros A1 a C1. En caso necesario puede añadirse sin embargo también la cantidad de semilla de polímero total durante el desarrollo de la polimerización. De manera preferente la cantidad total de semilla de polímero extraña se dispone antes del inicio de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización.

Es esencial para el procedimiento que en la segunda etapa de polimerización en presencia del polímero 1 se polimericen  $\leq 1,0$  % en peso de al menos un monómero A2,  $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso de al menos un monómero B2, y  $\geq 60$  y  $\leq 99,9$  % en peso de al menos un monómero C2, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total 2, en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un regulador de cadena de radicales, así

## ES 2 719 150 T3

como opcionalmente en presencia de un agente auxiliar de dispersión.

De manera ventajosa se usan en la segunda etapa de polimerización

- 5  $\leq 0,5$  % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico
- 5  $\geq 5$  y  $\leq 35$  % en peso de monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxiopropilo, acrilato de 2-hidroxiopropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxiopropilo, metacrilato de 2-hidroxiopropilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo
- 10  $\geq 65$  y  $\leq 94,5$  % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, estireno y/o metacrilato de metilo,

y de manera particularmente preferente

- $\leq 0,1$  % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,
- $\geq 15$  y  $\leq 35$  % en peso de acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo,
- $\geq 70$  y  $\leq 84,9$  % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, estireno y/o metacrilato de metilo.
- 15 De manera ventajosa en la segunda etapa de polimerización no se usa ningún monómero A2.

- 20 De manera ventajosa se seleccionan en la segunda etapa de polimerización el tipo y las cantidades de los monómeros A2 a C2 de tal manera que un polímero 2 obtenido solo a partir de estos monómeros en ausencia de un polímero 1 y de un agente disolvente orgánico, presente una temperatura de transición vítrea  $T_g^2$  medida según DIN EN ISO 11357-2 (2013-09) en el intervalo de  $\geq 0$  °C y  $\leq 40$  °C, ventajosamente de  $\geq 0$  y  $\leq 30$  °C y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 0$  y  $\leq 25$  °C.

De manera particularmente ventajosa se usan en la primera etapa de polimerización

- $\geq 5$  y  $\leq 10$  % en peso de monómeros A1,
- $\geq 15$  y  $\leq 35$  % en peso de monómeros B1, y
- $\geq 60$  y  $\leq 80$  % en peso de monómeros C1,
- 25 y en la segunda etapa de polimerización
- $\leq 0,1$  % en peso de monómeros A2,
- $\geq 15$  y  $\leq 35$  % en peso de monómeros B2, y
- $\geq 70$  y  $\leq 84,9$  % en peso de monómeros C2.

- 30 Según la invención la proporción de pesos de cantidad de monómeros total 1 con respecto a cantidad de monómeros total 2 se encuentra en el intervalo de 5:95 a 70:30, ventajosamente en el intervalo de 15:85 a 60:40 y de manera particularmente ventajosa en el intervalo de 20:80 a 50:50.

- 35 Según la invención la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elige en la segunda etapa de polimerización de tal manera que el polímero total obtenido tras la segunda etapa de polimerización presenta un peso molecular medio en peso de  $\leq 75000$  g/mol, ventajosamente de  $\geq 10000$  y  $\leq 60000$  g/mol y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 15000$  y  $\leq 50000$  g/mol.

Es esencial conforme al procedimiento sin embargo, que la cantidad de agentes auxiliares de dispersión opcionalmente usados sea de  $\leq 3$  % en peso, ventajosamente de  $\leq 1$  % en peso y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 0,3$  y  $\leq 0,7$  % en peso, referido correspondientemente a la cantidad de monómeros total.

- 40 De manera ventajosa los monómeros de la primera y de la segunda etapa de polimerización se eligen de tal manera que la temperatura de transición vítrea  $T_g^1$  del polímero 1 se encuentra al menos 20 °C por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_g^2$  del polímero 2, siendo la diferencia de  $T_g^1 - T_g^2$  por lo tanto  $\geq 20$  °C. De manera ventajosa la diferencia  $T_g^1 - T_g^2$  es de  $\geq 30$  °C y de manera particularmente ventajosa de  $\geq 35$  °C.

- 45 La dispersión de polimerizado acuosa obtenida tras la segunda etapa de polimerización contiene partículas de polimerizado cuyo diámetro de partícula medio en peso se encuentra en el intervalo de  $\geq 50$  y  $\leq 250$  nm, de manera ventajosa en el intervalo de  $\geq 60$  y  $\leq 200$  nm y en particular en el intervalo de  $\geq 80$  y  $\leq 200$  nm. La determinación del diámetro de partícula medio en peso se produce según la invención conforme a ISO 13321 con un *High Performance Particle Sizer* (medidor de partículas de alto rendimiento) de la empresa Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm.

- 50 Las dispersiones de polímero acuosas que pueden obtenerse conforme al procedimiento según la invención presentan normalmente un contenido de sustancia sólida en el intervalo de  $\geq 35$  y  $\leq 70$  % en peso y ventajosamente

de  $\geq 40$  y  $\leq 55$  % en peso, referido correspondientemente a la dispersión de polímero acuosa. En este caso se produce la determinación del contenido de sustancia sólida de tal manera que se seca una cantidad alícuota (aproximadamente 1 g) de la dispersión de polímero acuosa en una cubeta de aluminio con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm a una temperatura de 120 °C hasta la constancia en peso.

- 5 En una forma de realización de la presente invención han de quedar comprendidas las dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse conforme al procedimiento según la invención.

De manera ventajosa las dispersiones poliméricas accesibles conforme al procedimiento según la invención se adecuan para el uso como agente aglutinante en la producción de pegamentos, masas de sellado, revestimientos de resina sintética, masas para recubrimiento de papel, tejidos no tejidos de fibras, revestimientos de tejado flexibles y medios para pintar, así como en la solidificación de arena, como componente en la producción de agentes auxiliares para textiles o cuero y como modificadores de la resistencia al impacto o para la modificación de agentes aglutinantes minerales y materiales plásticos.

En caso de usarse las dispersiones poliméricas acuosas según la invención para la producción de masas de revestimiento, debiendo entenderse en el marco de la presente publicación como masas de revestimiento esencialmente pegamentos, masas de sellado, revestimientos de resina sintética, masas para recubrimiento de papel o medios para pintar, entonces las dispersiones poliméricas acuosas se eligen de tal manera que su temperatura mínima de formación de película (MFT, del alemán *Mindestfilmbildetemperatur*) es de manera ventajosa de  $\leq 15$  °C, preferentemente de  $\leq 10$  °C y de manera particularmente preferente de  $\leq 5$  °C. No siendo en este caso sin embargo pegajosas las películas poliméricas obtenidas.

La determinación de la temperatura mínima de formación de película se produce de manera que la dispersión polimérica acuosa se aplica sobre una placa, la cual se calienta por un extremo y se enfría por el otro (DIN ISO 2115: 2001-04). Mediante evaluación visual y sensor de temperatura a intervalos cercanos a lo largo de la placa puede determinarse la temperatura mínima de formación de película.

En caso de presentar las dispersiones poliméricas acuosas producidas mediante la polimerización en emulsión acuosa de dos etapas, polímeros, los cuales contienen monómeros etilénicamente insaturados con grupos ceto, aldehído y/o acetoacetoxi-carbonilo en forma polimerizada, entonces puede ser ventajoso cuando a la dispersión polimérica acuosa o a la masa de revestimiento acuosa producida con ella, se mezcla adicionalmente un agente reticulante. En este caso el agente reticulante puede ser un compuesto orgánico con dos o más grupos amino primarios, como por ejemplo isoforondiamina o 4,7-dioxadecan-[1,10]-diamina o un compuesto orgánico con dos o más grupos hidrazida, como por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico (ADH), dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico.

Las presentes dispersiones poliméricas acuosas se caracterizan por una alta estabilidad y producción de coágulo reducida.

Las dispersiones poliméricas acuosas según la invención pueden usarse también como agentes aglutinantes para masas de revestimientos de dos componentes, por ejemplo para barnices, recubrimientos de protección, señalización vial, recubrimientos decorativos, pinturas, revestimientos.

Para los diferentes usos pueden añadirse agentes auxiliares adecuados, como por ejemplo agentes de expansión, agentes espesantes, agentes antiespumantes, materiales de relleno, pigmentos, agentes de distribución para pigmentos, etc.

Los revestimientos pueden obtenerse mediante aplicación de las masas de revestimiento sobre sustratos adecuados, como madera, hormigón, metal, vidrio, material plástico, cerámicas, yesos, piedra, asfalto, textiles, bases pintadas, imprimadas o con pátina.

Las masas de revestimiento de dos componentes según la invención son adecuadas con particular ventaja sin embargo para el revestimiento de metales y aleaciones de metal, en particular en la protección contra la corrosión ligera, media o fuerte, así como para la producción de revestimientos de alto brillo.

En el caso de masas de revestimientos de dos componentes se requiere además de la dispersión polimérica acuosa según la invención un reticulante como agente adicional, en cuyo caso se trata ventajosamente de poliisocianatos, resinas de melamina-formaldehído y/o resinas de urea-formaldehído, conocidos por el experto para estos fines.

Según la invención quedan comprendidas por lo tanto también formulaciones acuosas, las cuales además de la dispersión polimérica acuosa según la invención, comprenden también al menos un componente seleccionado del grupo que comprende poliisocianato, resina de melamina-formaldehído y resina de urea-formaldehído.

Los poliisocianatos que pueden usarse en las masas de revestimiento de dos componentes según la invención se preparan mediante polimerización de isocianatos monoméricos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, preferentemente de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos (en esta publicación abreviado (ciclo)alifáticos) y de manera particularmente preferente de isocianatos alifáticos.

Los isocianatos aromáticos son aquellos que contienen al menos un sistema de anillo aromático, es decir, tanto compuestos puramente aromáticos, como también alifáticos. Entre los primeros se entienden isocianatos en cuyo caso los grupos isocianato están ligados directamente a sistemas de anillo aromáticos, estando por el contrario en el caso de los últimos los grupos isocianato ligados a grupos alquileo, pero conteniendo los componentes también sistemas de anillo aromáticos, como es el caso por ejemplo de TMXDI.

Los isocianatos cicloalifáticos son aquellos que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático.

Los isocianatos alifáticos son aquellos que contienen solamente cadenas de carbono rectas o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.

En el caso de los isocianatos monoméricos se trata de manera preferente de diisocianatos, los cuales portan exactamente dos grupos isocianato. Puede tratarse no obstante en principio también de monoisocianatos con un grupo isocianato.

Se tienen en consideración en principio también isocianatos más altos con un promedio de más de 2 grupos isocianato. Para ello se adecuan por ejemplo triisocianatos como triisocianatononano, 2'-isocianatoetil-(2,6-diisocianatohexanoato), 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetanotriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifenileter o las mezclas de di-, tri- y poliisocianatos más altos, que se obtienen por ejemplo mediante fosgenación de correspondientes condensados de anilina/formaldehído y representan polifenilpoliisocianatos que presentan puentes de metileno.

Estos isocianatos monoméricos no presentan productos de reacción esenciales de los grupos isocianato consigo mismos.

En el caso de los isocianatos monoméricos se trata preferentemente de isocianatos con de 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos habituales diisocianatos alifáticos como tetrametilenodiisocianato, 1,5-pentametilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilenodiisocianato, decametilenodiisocianato, dodecanometilendiisocianato, tetradecametilenodiisocianato, derivados del diisocianato de lisina (por ejemplo, metil- o etil-2,6-diisocianatohexanoato), trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, así como mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.02.6]decano, así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililenodiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilenodiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilenodiisocianato, 1,5-naftilenodiisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenil, 3-metildi-fenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililenodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difenileter-4,4'-diisocianato.

Son particularmente preferentes 1,6-hexametilenodiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, son muy particularmente preferentes diisocianato de isoforona y 1,6-hexametilenodiisocianato, es particularmente preferente 1,6-hexametilenodiisocianato.

Pueden presentarse también mezclas de los isocianatos mencionados.

El diisocianato de isoforona se presenta habitualmente como una mezcla, y en concreto de los isómeros cis o trans, normalmente en una proporción de aproximadamente 60:40 a 90:10 (p/p), preferentemente de 70:30 a 90:10.

El dicitoloxilmetano-4,4'-diisocianato puede presentarse también como mezcla de los diferentes isómeros cis y trans.

Como diisocianatos pueden usarse tanto aquellos isocianatos que se obtienen mediante fosgenación de las correspondientes aminas, como también aquellos que se preparan sin el uso de fosgeno, es decir, mediante procedimientos libres de fosgeno. Conforme a indicaciones de los documentos EP-A-126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) y EP-A-355 443 (US 5 087 739) pueden prepararse por ejemplo diisocianatos (ciclo)alifáticos, como por ejemplo diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos con 6 átomos de carbono en el resto alquileo, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI) mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes dando lugar a ésteres de ácido biscoarbámico (ciclo)alifáticos y su escisión térmica en los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis se produce mayormente de manera continua en un procedimiento de circulación y opcionalmente en presencia de ésteres de ácido carbámico N-no sustituidos, carbonatos de dialquilo y otros productos secundarios que provienen del proceso de reacción. Los diisocianatos obtenidos de esta manera presentan normalmente una proporción muy reducida o incluso que no puede medirse de compuestos clorados, lo cual es ventajoso por ejemplo en usos de la industria electrónica.

En una forma de realización de la presente invención los isocianatos usados presentan un contenido total de cloro que puede ser hidrolizado de menos de 200 ppm, de manera preferente de menos de 120 ppm, de manera

particularmente preferente de menos de 80 ppm, de manera muy particularmente preferente de menos de 50 ppm, en particular de menos de 15 ppm y en especial de menos de 10 ppm. Esto puede medirse por ejemplo mediante la norma ASTM D4663-98. Pero pueden usarse naturalmente también isocianatos monoméricos con un contenido de cloro más alto, por ejemplo de hasta 500 ppm.

- 5 Naturalmente pueden usarse también mezclas de aquellos isocianatos monoméricos que se han obtenido mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes y escisión de los ésteres de ácido biscarbámico (ciclo)alifáticos obtenidos, con aquellos diisocianatos que se han obtenido mediante fosgenación de las correspondientes aminas.

- 10 Los poliisocianatos, a los cuales pueden oligomerizarse los isocianatos monoméricos, están caracterizados normalmente de la siguiente manera: la funcionalidad NCO media de estos compuestos es normalmente de al menos 1,8 y puede ser de hasta 8, preferentemente de 2 a 5 y de manera particularmente ventajosa de 2,4 a 4.

El contenido de grupos isocianato tras la oligomerización, calculado como  $NCO = 42 \text{ g/mol}$ , es, cuando no se indica de otra manera, normalmente de 5 a 25 % en peso.

De manera preferente se trata en el caso de los poliisocianatos de los siguientes compuestos:

- 15 1) Poliisocianatos que presentan grupos isocianato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Son particularmente preferentes en este caso los correspondientes isocianuratos de isocianato alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular aquellos basados en diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. En el caso de los isocianuratos presentes en este caso se trata en particular de tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquilsocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos más altos, que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianatoisocianuratos tienen en general un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,6 a 8. Los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato pueden contener en menor medida también grupos uretano y/o alofanato, preferentemente con un alcohol ligado al contenido de menos de 2 % en peso referido al poliisocianato.

- 25 2) Poliisocianatos que presentan grupos uretdiona con grupos isocianato ligados de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente ligados de manera alifática y/o cicloalifática y en particular derivados de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona. En el caso de los diisocianatos de uretdiona se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona se mantienen a menudo mezclados con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en el punto 1). Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona presentan habitualmente funcionalidades de 2 a 3. Para ello los diisocianatos pueden hacerse reaccionar en condiciones de reacción, en las cuales se forman tanto grupos uretdiona, como también los otros poliisocianatos, o en primer lugar se forman los grupos uretdiona y estos se hacen reaccionar a continuación dando lugar a los otros poliisocianatos o los diisocianatos se hacen reaccionar en primer lugar dando lugar a los otros poliisocianatos y éstos a continuación dando lugar a los productos con contenido de grupos uretdiona.

- 35 3) Poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato ligados de manera aromática, cicloalifática y/o alifática, preferentemente ligados de manera cicloalifática y/o alifática, en particular tris-(6-isocianatohexil)-biuret o sus mezclas con sus homólogos más altos. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan en general un contenido NCO de 18 a 24 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.

- 40 4) Poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato con grupos isocianato ligados de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente ligados de manera alifática y/o cicloalifática, como se obtienen por ejemplo mediante reacción de cantidades excedentes de diisocianato, por ejemplo diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona, con alcoholes mono o polivalentes. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano o alofanato tienen en general un contenido NCO de 12 a 24 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,0 a 4,5. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato pueden prepararse sin catalizar o de manera preferente en presencia de catalizadores, como por ejemplo carboxilatos o hidróxidos de amonio, o catalizadores de alofanatización, por ejemplo compuestos de bismuto, cobalto, cesio, Zn-(II) o Zr-(IV), correspondientemente en presencia de alcoholes mono-, bi- o polivalentes, preferentemente monovalentes. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato aparecen a menudo en formas mixtas con los poliisocianatos mencionados en el punto 1).

- 50 5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona. Estos poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona son accesibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

- 55 6) Poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona, preferentemente derivados de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona. Estos poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona pueden producirse a partir de diisocianatos mediante catalizadores especiales.

- 7) Poliisocianatos modificados por uretonimina.

8) Poliisocianatos modificados por carbodiimida.

9) Poliisocianatos hiperramificados, como se conocen por ejemplo del documento DE-A 10013186 o del documento DE-A 10013187.

10) Prepolímeros de poliuretano/poliisocianato, de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.

5 11) Prepolímeros de poliurea/poliisocianato.

12) Los poliisocianatos descritos en los puntos anteriores 1)-11), preferentemente 1), 3), 4) y 6) pueden llevarse tras su preparación a poliisocianatos que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato con grupos isocianato ligados de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente ligados de manera (ciclo)alifática. La formación de grupos biuret se produce por ejemplo mediante adición de agua o reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato se produce mediante reacción con alcoholes mono-, bi- o polivalentes, preferentemente monovalentes, de manera opcional en presencia de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret o uretano/alofanato presentan en general un contenido de NCO de 10 a 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 3 a 8.

13) Poliisocianatos modificados hidrófilamente, es decir, poliisocianatos, los cuales contienen además de los grupos descritos en 1) a 12), otros que resultan formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos NCO y grupos hidrofílicos a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. En el caso de los últimos se trata de grupos no iónicos como óxido de alquilo-poliétileno y/o iónicos, los cuales se derivan de ácido fosfórico, ácido sulfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfínico, o sus sales.

14) Poliisocianatos modificados para usos de doble endurecimiento, es decir, poliisocianatos que contienen además de los grupos descritos en 1) a 13), otros que resultan formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos NCO y grupos reticulables mediante radiación UV o actínica a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. En el caso de estas moléculas se trata por ejemplo de (met)acrilatos de hidroxialquilo y otros compuestos hidroxilos-vinílicos.

En una forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso de los poliisocianatos de poliisocianatos modificados hidrófilamente o de mezclas de poliisocianatos modificados y no modificados hidrófilamente.

En una forma de realización particularmente preferente se trata en el caso del poliisocianato de poliisocianatos basados en diisocianato de 1,6-hexametileno.

En otra forma de realización particularmente preferente se trata en el caso del poliisocianato de una mezcla de poliisocianatos, de manera muy particularmente preferente de diisocianato de 1,6-hexametileno y de diisocianato de isoforona.

En una forma de realización particularmente preferente se trata en el caso del poliisocianato de una mezcla que contiene poliisocianatos de baja viscosidad, preferentemente poliisocianatos con contienen grupos isocianato, con una viscosidad de 600 a 1500 mPa\*s, en particular por debajo de 1200 mPa\*s, uretanos de baja viscosidad y/o alofanatos con una viscosidad de 200 a 1600 mPa\*s, en particular de 600 a 1500 mPa\*s, y/o poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona.

Los valores de viscosidad indicados en esta publicación se determinan según DIN EN ISO 3219/A.3 a 23 °C con un sistema cono-placa con un gradiente de velocidad de 1000 s<sup>-1</sup>, en caso de no indicarse otra cosa.

El procedimiento para la preparación de los poliisocianatos puede producirse tal como se describe en el documento WO 2008/68198, allí en particular desde la página 20, línea 21 a la página 27, línea 15, lo cual es parte de la presente solicitud por referencia.

La reacción puede interrumpirse por ejemplo tal como se describe allí desde la página 31, línea 19 a la página 31, línea 31, y producirse la preparación tal como allí se describe desde la página 31, línea 33 a la página 32, línea 40, lo cual es de esta manera correspondientemente parte de la presente solicitud por referencia.

La reacción puede interrumpirse alternativamente también como se describe en el documento WO 2005/087828 desde la página 11, línea 12 a la página 12, línea 5, lo cual es de esta manera parte de la presente solicitud por referencia.

En el caso de catalizadores frágiles térmicamente es posible además de ello también interrumpir la reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de por encima de al menos 80 °C, preferentemente al menos 100 °C, de manera particularmente preferente al menos 120 °C. Para ello es suficiente normalmente ya el calentamiento de la mezcla de reacción, como es necesario para la separación del isocianato que ha reaccionado mediante destilación en la preparación.

Tanto en el caso de catalizadores no frágiles térmicamente, como también en el caso de los frágiles térmicamente,

existe la posibilidad de interrumpir la reacción mediante la adición de desactivadores a bajas temperaturas. Son desactivadores adecuados por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido fosfórico, fosfatos orgánicos como fosfato de dibutilo o fosfato de dietilhexilo, carbamatos como carbamato de hidroxialquilo o ácidos carboxílicos orgánicos.

5 Estos compuestos se añaden puros o diluidos en la concentración adecuada, que es requerida para la interrupción de la reacción.

Como segundo componente en masas de revestimiento de dos componentes pueden usarse también resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

10 Las resinas de melamina-formaldehído se caracterizan por ámbitos de aplicación (masas de moldeo, colas, resinas de impregnación, barnices), sustancias de alquilación (eterificación con butanol, metanol, eterificación mixta) o tal como se indica aquí en dependencia de la proporción de triazina: formaldehído: alcohol de eterificación:

1. Resinas por completo hasta altamente metiloladas y completamente alquiladas hasta altamente alquiladas (tipos HMMM)
- 2.1. Resinas parcialmente metiloladas y altamente alquiladas (tipos High Imino)
- 2.2. Resinas parcialmente metiloladas y parcialmente alquiladas (tipos metilol)
- 15 3. Resinas de baja metilolación (condensados de melamina-formaldehído)

20 El primer gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas, en cuyo caso la llamada proporción molar incorporada de melamina: formaldehído: alcohol es teóricamente de 1:6:6, en la práctica normalmente de 1:>5,5:>5,0 y habitualmente de 1:>5,5:>4,5, se caracteriza por un comportamiento de altos sólidos extraordinariamente bueno (viscosidad relativamente baja con un alto contenido de sustancia sólida). En el caso de este grupo de reticulantes puede reducirse fácilmente el formaldehído libre debido a la baja viscosidad de la resina amino. En este momento puede lograrse una cantidad de formaldehído libre de < 0,3 % en peso. En este caso los productos comerciales contienen como alcohol generalmente metanol, se conocen no obstante también tipos eterificados mixtos o butilados por completo.

25 Las resinas de melamina-formaldehído eterificadas por completo se usan en la práctica de manera preferente en revestimientos de envases (revestimiento de lata) y bandas metálicas (revestimientos de bobina) a nivel mundial y en NAFTA también para todas las capas de la pintura de automóviles.

30 La reactividad térmica reducida en condiciones de fusión, como 20 minutos a 140 °C, requiere para estas resinas de melamina-formaldehído eterificadas por completo la catálisis con ácidos fuertes. Debido a ello se obtiene un endurecimiento muy rápido, mediante transesterificación con el agente aglutinante mediante liberación de los alcoholes de eterificación una red copolimérica homogénea. Con esta catálisis con ácidos fuertes son posibles tiempos de endurecimiento muy cortos, como en el caso de resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas. Durante la reticulación es posible una emisión de formaldehído, que se encuentra claramente por encima del formaldehído libre y se debe a la retroescisión de grupos metilol.

35 El segundo gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído parcialmente eterificadas, que presentan en la práctica habitualmente una proporción molar de incorporación de melamina: formaldehído: alcohol de 1:3 a 5,4:2 a 4,3, se caracteriza por una reactividad térmica claramente más elevada en comparación con el primer grupo sin catálisis de ácido. Durante la producción de estos reticulantes se produce una condensación propia, la cual conduce a una viscosidad más alta (comportamiento alto en sólidos menor) y dificulta debido a ello la eliminación del formaldehído libre en la destilación. Para estos productos es estándar un contenido de formaldehído libre de 0,5 a 40 1,5 % en peso, existen no obstante también productos con un contenido de formaldehído libre de 0,3 a 3 % en peso. También en este caso están muy extendidos como productos comerciales tipos metilolados, butilados, así como eterificados mixtos. La eterificación con sustancias de alquilación adicionales se describe en la bibliografía o puede obtenerse como productos especiales.

45 Los tipos altos imino y metilol como correspondiente subgrupo presentan ambos una metilolización incompleta, es decir, proporciones molares de incorporación de formaldehído de menos de 1:5,5. Los tipos altos imino se diferencian de los tipos metilol sin embargo por un alto grado de alquilación, es decir, la proporción de los grupos metilol eterificados en los equivalentes de formaldehído incorporados, de habitualmente hasta 80 % en peso, presentando por el contrario los tipos metilol normalmente < 70 % en peso.

50 Los ámbitos de uso de las resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas se extienden por todos los ámbitos de aplicación, también en combinación con tipos HMMM para la adaptación de la reactividad, donde se exigen temperaturas de endurecimiento de 100 a 150 °C. Una catálisis adicional con la ayuda de ácidos débiles es posible y práctica habitual.

55 Además de la reacción de las resinas de melamina-formaldehído con los polímeros de dos etapas de la dispersión polimérica acuosa según la invención se produce una proporción claramente más alta de reticulación propia de la resina de melamina-formaldehído consigo misma. La consecuencia es una elasticidad reducida de la totalidad del sistema, que ha de compensarse a través de la selección adecuada del componente de combinación. Es ventajosa frente a ello la emisión de formaldehído general reducida de los revestimientos producidos a partir de ello.



- Las resinas de melamina-formaldehído que pueden usarse según la invención se estructuran ventajosamente de la siguiente manera: tal como se ha mencionado inicialmente las resinas de melamina-formaldehído se caracterizan a menudo a través de la proporción molar de incorporación melamina: formaldehído: alcohol. En este caso el alcohol está seleccionado de manera preferente del grupo consistente en metanol, etanol, isobutanol, y n-butanol o sus mezclas, seleccionado preferentemente del grupo consistente en metanol y n-butanol.
- Las resinas de melamina-formaldehído que pueden usarse según la invención pueden presentar una proporción molar de incorporación de 1 : (2 a 6) : (1 a 6), siendo concebible en casos individuales mediante formación de cadenas de oligoformal también una proporción de incorporación de formaldehído de hasta 8.
- Son preferentes proporciones molares de incorporación de 1 : (3 a 6) : (1,5 a 6).
- Para resinas de melamina-formaldehído eterificadas con metilo son particularmente preferentes proporciones molares de incorporación de 1 : (3,6 a 5,7) : (2,1 a 4,7), son muy particularmente preferentes proporciones molares de incorporación de 1 : (5 a 6) : (3,5 a 6), en particular de 1 : (5 a 6) : (4 a 5).
- Para resinas de melamina-formaldehído eterificadas con n-butilo son particularmente preferentes proporciones molares de incorporación de 1 : (3,2 a 5,7) : (1,3 a 4), son muy particularmente preferentes proporciones molares de incorporación de 1 : (5 a 6) : (3,5 a 6), en particular de 1 : (5 a 6) : (3,5 a 4,5).
- Las resinas de melamina-formaldehído que pueden usarse pueden presentar no solo un grupo de melamina por policondensado, sino perfectamente también varios, preferentemente hasta seis, de manera particularmente preferente hasta cuatro, de manera muy particularmente preferente hasta tres y en particular hasta dos.
- Las resinas de urea-formaldehído que pueden usarse según la invención están estructuradas ventajosamente de la siguiente manera: la proporción molar de incorporación de urea: formaldehído: alcohol es de 1 : (1 a 4) : (0,3 a 3), preferentemente de 1 : (1 a 3) : (0,4 a 2), de manera particularmente preferente de 1 : (1,5 a 2,5) : (0,5 a 1,5) y de manera muy particularmente preferente de 1 : (1,6 a 2,1) : (0,6 a 1,3).
- En este caso el alcohol está seleccionado de manera preferente del grupo consistente en metanol, etanol, isobutanol y n-butanol o sus mezclas, preferentemente seleccionado del grupo consistente en metanol y n-butanol.
- En particular se adecua la formulación acuosa según la invención, que contiene la dispersión polimérica acuosa según la invención y al menos un componente seleccionado del grupo que comprende poliisocianato, resina de melamina-formaldehído y resina de urea-formaldehído en una forma de realización preferente como agente aglutinante para barnices y como agente aglutinante para pinturas.
- En caso de usarse las formulaciones acuosas mencionadas anteriormente para la producción de barnices y medios de pintura, entonces estas formulaciones acuosas pueden contener además adicionalmente pigmentos, materiales de relleno y/o agentes de protección contra la corrosión.
- En este caso pueden usarse como pigmentos en principio todos los pigmentos blancos o de color orgánicos o inorgánicos habituales para el experto, con un tamaño de partícula de  $\leq 18$  mesh.
- Como pigmento blanco más importante se menciona debido a su alto grado de refracción (rutilo: 2,70 y anatasa: 2,55) y su buena capacidad de cubrimiento, el dióxido de titanio en sus diferentes modificaciones. Pero se usan también como pigmentos blancos el óxido de zinc y el sulfuro de zinc. En este caso estos pigmentos blancos pueden usarse en forma revestida en superficie (es decir, cubierta) o no revestida (es decir, sin cubrir). Además de ello se usan sin embargo también pigmentos blancos orgánicos, como por ejemplo partículas de polimerizado huecas ricas en grupos estireno y carboxílicos de no formación de película con un tamaño de partícula de aproximadamente 300 a 400 nm (las llamadas partículas opacas).
- Además de los pigmentos blancos pueden usarse para la configuración del color los pigmentos de color más diversos habituales para el experto, por ejemplo los algo más económicos óxidos o sulfuros de hierro, de cadmio, de cromo y de plomo inorgánicos, molibdato de plomo, azul cobalto o negro de carbón, así como los pigmentos orgánicos algo más caros, por ejemplo ftalocianina, pigmentos azo, quinacridona, perilenos o carbazoles.
- Las formulaciones acuosas pueden contener naturalmente de manera adicional a los pigmentos también llamados materiales de relleno habituales para el experto. Como materiales de relleno se entienden esencialmente materiales inorgánicos en forma de polvo con un tamaño de partícula de  $\leq 18$  mesh con índice de refracción más reducido en comparación con los pigmentos (los materiales de relleno blancos presentan según DIN 55943 y DIN 55945 valores de índice de refracción de  $< 1,7$ ). Los materiales de relleno en forma de polvo son en este caso habitualmente minerales de presencia natural, como por ejemplo calcita, creta, dolomita, caolín, talco, mica, tierra de diatomeas, barita, cuarzo o coalescencias de talco/clorita, pero también compuestos inorgánicos producidos sintéticamente, como por ejemplo carbonato cálcico precipitado, caolín calcinado o sulfato de bario, así como ácido silícico pirógeno. De manera preferente se usa como material de relleno carbonato cálcico en forma de la calcita cristalina o de la creta amorfa.

Como agente de protección contra la corrosión se tienen en consideración según la invención en particular inhibidores de la corrosión o pigmentos de protección contra la corrosión.

Se enumeran ejemplos de inhibidores de la corrosión en "Corrosion Inhibitors, segunda edición: An industrial Guide", Ernest W. Flick, Ed: William Andrew Inc ISBN: 978-0-8155-1330-8. Son inhibidores de la corrosión preferentes hexamina, benzotriazol, fenilendiamina, dimetiletanolamina, polianilina, nitrito sódico, aldehído cinámico, productos de condensación de aldehídos y aminas (iminas), cromatos, nitritos, fosfatos, hidrazina y ácido ascórbico.

Son ejemplos de pigmentos de protección contra la corrosión ortofosfatos de zinc modificados (por ejemplo HEUCOPHOS® ZPA, ZPO y ZMP), polifosfatos (por ejemplo HEUCOPHOS® ZAPP, SAPP, SRPP y CAPP), anticorrosivos de amplio espectro (por ejemplo HEUCOPHOS® ZAMPLUS y ZCPPLUS) y pigmentos modificados de silicato (por ejemplo HEU-COSIL® CTF, Halox® 750), por ejemplo de la empresa Heubach GmbH, así como borofosfato de bario (por ejemplo Halox® 400), fosfosilicatos de bario (por ejemplo Halox® BW-111, Halox® BW-191), borosilicatos de calcio (por ejemplo Halox® CW-291, CW-22/221, CW-2230), fosfosilicato de calcio (por ejemplo Halox® CW-491), fosfosilicato de estroncio (por ejemplo Halox® SW-111) o fosfosilicato de estroncio y zinc (por ejemplo Halox® SZP-391) de la empresa Halox®.

La aplicación de la formulación acuosa, en particular medio de revestimiento acuoso, en particular ventajosamente barnices y medios para pintar, sobre un sustrato, puede producirse de manera conocida, por ejemplo mediante inyección, como masilla, alisado, cepillado, mediante rodillos, cilindros o vertido. El grosor del revestimiento se encuentra normalmente en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente 10 a 200 g/m<sup>2</sup>. A continuación se eliminan los componentes volátiles de la formulación acuosa mediante secado. Este proceso puede repetirse en caso de desearse una o varias veces.

El secado es habitual para el experto y se produce por ejemplo en un horno de túnel o mediante aireado. El secado puede producirse también mediante radiación NIR, denominándose como radiación NIR en este caso radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 μm, preferentemente de 900 a 1500 nm. El secado puede producirse a una temperatura de temperatura ambiente de hasta 100 °C durante un periodo de tiempo de unos pocos minutos hasta varios días.

Las formulaciones acuosas, en particular los barnices y los medios para pintar que contienen agente de protección contra la corrosión se adecuan ventajosamente para el revestimiento de superficies metálicas. En este caso puede tratarse en principio de las superficies de cualesquiera metales. En particular se trata sin embargo de aquellos metales o aleaciones que se usan habitualmente como materiales de construcción metálicos y que han de protegerse contra corrosión.

Con las formulaciones acuosas se tratan para la protección contra la corrosión como sustratos las superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. En este caso las superficies metálicas, preferentemente libres de grasa, pueden estar sin revestir, estar revestidas de zinc, aluminio o sus aleaciones, galvanizadas en caliente, galvanizadas en baño, galvanizadas por difusión o revestidas previamente de imprimadores.

Se trata en particular de las superficies de hierro, acero, zinc, aleaciones de zinc, aluminio o aleaciones de aluminio. El acero puede contener los componentes de aleación habituales, conocidos por el experto. Puede tratarse en este caso de las superficies de cuerpos que consisten por completo en los metales o aleaciones que se han mencionado. Puede tratarse no obstante también de las superficies de cuerpos revestidos de Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, pudiendo consistir los cuerpos en otros materiales, por ejemplo en otros metales, aleaciones, polímeros o materiales compuestos. En una forma de realización preferente de la invención se trata de superficies de acero o de superficies de acero galvanizadas o aluminizadas.

Las aleaciones de zinc o de aluminio son conocidas por el experto. Los componentes típicos de las aleaciones de zinc comprenden en particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Los componentes típicos de aleaciones de aluminio comprenden en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. El concepto "aleación de zinc" ha de incluir también las aleaciones de Al/Zn, en las cuales Al y Zn se presentan en aproximadamente la misma cantidad. En dependencia del fin de uso deseado el experto selecciona tipo y cantidad de los componentes de aleación. Los revestimientos de Zn o de aluminio pueden aplicarse sobre acero por ejemplo mediante procedimiento de inmersión en caliente, por ejemplo, galvanizado en caliente, o también galvanizado por difusión. Siempre y cuando el componente sea inmóvil o la geometría del componente no lo permita pueden aplicarse correspondientes capas también mediante inyección térmica (galvanizado por inyección, aluminizado por inyección).

Mediante las dispersiones poliméricas acuosas según la invención, en particular las formulaciones acuosas según la invención, pueden protegerse ventajosamente superficies metálicas contra la corrosión, las cuales durante el uso están en contacto con el aire atmosférico, puede tratarse no obstante también de superficies que durante el uso están en contacto con agua, tierra u otros medios corrosivos.

En el caso de las superficies metálicas, las cuales han de protegerse contra corrosión mediante las dispersiones poliméricas acuosas según la invención, en particular las formulaciones acuosas según la invención, puede tratarse en principio de cualesquiera superficies. De manera preferente se trata sin embargo de superficies de obras metálicas o construcciones metálicas o los componentes requeridos para ello. Las construcciones metálicas u obras

se unen habitualmente a partir de acero para construcción, soportes de acero, tubos de acero o chapas de acero mediante remachado, soldadura o atornillado dando lugar correspondientes construcciones. En una forma de realización de la invención puede tratarse en el caso de los objetos revestidos de construcciones metálicas inmóviles, como por ejemplo edificios, puentes, torres eléctricas, tanques, contenedores, edificios, tuberías, centrales eléctricas, instalaciones químicas, barcos, grúas, postes, mamparos, griferías, tubos, tanques, racores, rebordes, acoplamientos, naves, tejados y acero para construcción. En esta forma de realización los revestimientos de protección contra la corrosión se aplican mediante pintado o inyección habitualmente in situ. En este caso puede tratarse tanto de una primera protección o de una puesta en marcha. El secado y el endurecimiento de este tipo de revestimientos de protección contra la corrosión se producen en condiciones atmosféricas, es decir, a temperatura de entorno, así como en presencia de aire y humedad de aire habitual. La humedad de aire relativa puede ser cualquiera, preferentemente es de entre 10 y 80 % y de manera particularmente preferente de entre 30 y 70 %. En dependencia del grado de protección requerido se denomina la protección contra corrosión de superficies mediante aplicación pintada de protección contra corrosión como protección contra corrosión ligera, media o pesada.

Las dispersiones poliméricas acuosas según la invención y en particular las formulaciones acuosas según la invención pueden usarse como o en preparaciones para el tratamiento de superficies metálicas.

Esto puede producirse en la protección contra la corrosión ligera, media o pesada por ejemplo mediante rociado o aplicación pintada, endureciéndose la aplicación pintada a continuación en condiciones atmosféricas. Pueden aplicarse naturalmente también varias aplicaciones pintadas o revestimientos de igual o diferente composición sucesivamente. El grosor total (en seco) de este tipo de aplicaciones pintadas de protección contra la corrosión es determinado por el experto en dependencia de las propiedades deseadas de la capa de protección contra la corrosión. Es por ejemplo de al menos 25  $\mu\text{m}$ , normalmente de al menos 40  $\mu\text{m}$ , preferentemente de al menos 50  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferente de al menos 60  $\mu\text{m}$  y de manera muy particularmente preferente de al menos 80  $\mu\text{m}$ , en particular de al menos 100  $\mu\text{m}$ , especialmente de al menos 125  $\mu\text{m}$ , a menudo de al menos 150  $\mu\text{m}$  e incluso de al menos 175  $\mu\text{m}$  o de al menos 200  $\mu\text{m}$ . El límite superior del grosor de capa total, es decir, el grosor de todas las capas de protección contra la corrosión juntas, es de 2 mm, preferentemente de menos de 1,5 mm, de manera particularmente preferente de menos de 1 mm, de manera muy particularmente preferente de menos de 800  $\mu\text{m}$  y en particular de menos de 500  $\mu\text{m}$ .

La aplicación de los barnices según la invención puede producirse de cualquier manera, por ejemplo mediante aplicación pintada o inyección.

El método de endurecimiento se guía por la naturaleza del reticulante y se produce normalmente en condiciones atmosféricas.

La temperatura requerida para el endurecimiento se guía en particular por el reticulante usado. Los reticulantes muy reactivos pueden endurecerse a temperaturas más bajas que los reticulantes menos reactivos.

El concepto "protección contra corrosión atmosférica" significa en el marco de esta publicación que el medio para pintar, el cual contiene al menos una dispersión polimérica según la invención, tiene un grosor de capa tras el secado de al menos 40  $\mu\text{m}$ , preferentemente de al menos 50  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferente de al menos 60  $\mu\text{m}$  y de manera muy particularmente preferente de al menos 80  $\mu\text{m}$  y un grosor de capa de hasta 2 mm, preferentemente de menos de 1,5 mm, de manera particularmente preferente de menos de 1 mm, de manera muy particularmente preferente de menos de 800  $\mu\text{m}$  y en particular de menos de 500  $\mu\text{m}$ , endureciéndose el medio para pintar tras la aplicación sobre las superficies en condiciones de entorno habituales, es decir, por ejemplo a temperatura de entorno o ambiente, en presencia de aire, así como humedad de aire habitual, sin el uso de aparatos o instalaciones adicionales. Las temperaturas de endurecimiento típicas son en dependencia del entorno de más de 0 a 40 °C, preferentemente de 5 a 35 °C, de manera particularmente preferente de 10 a 30 °C y de manera muy particularmente preferente de 15 a 25 °C en presencia de aire y humedad de aire habitual. La humedad de aire relativa puede ser cualquiera, de manera preferente es de entre 10 y 80 % y de manera particularmente preferente de entre 30 y 70 %. Para el experto queda claro que el tiempo hasta el secado completo del mismo sistema de agente aglutinante puede ser diferente en dependencia de las condiciones de entorno realmente predominantes.

En otra forma de realización pueden usarse las dispersiones poliméricas acuosas según la invención y formulaciones acuosas en barnices claros y llamados revestimientos directos en el metal, no usándose en los barnices claros normalmente pigmentos ni agentes de protección contra la corrosión. Los barnices claros se aplican en una capa sobre el metal y se usan en particular cuando adicionalmente a un efecto de protección contra la corrosión se requiere resistencia a las sustancias químicas o brillo. Naturalmente pueden usarse las dispersiones poliméricas según la invención y las formulaciones acuosas también en llamados barnices de recubrimiento. Estos barnices de recubrimiento contienen no obstante normalmente pigmentos. Los grosores de capa secada típicos para barnices claros y de recubrimiento tienen de 15 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20 a 100  $\mu\text{m}$  y de manera particularmente preferente de 20 a 80  $\mu\text{m}$ .

Las formulaciones acuosas según la invención aplicadas sobre un sustrato o los barnices o medios para pintar que se basan en éstas se funden a una temperatura de entre temperatura ambiente y 200 °C, preferentemente 100 a 150 °C durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 40 minutos, preferentemente 10 a 25 minutos.

## ES 2 719 150 T3

Las dispersiones poliméricas acuosas y las formulaciones acuosas según la invención se usan de manera particularmente preferente en medios de protección contra la corrosión, que se usan en categorías de corrosividad C2 (según DIN EN ISO 12944) o más altas, preferentemente en categorías de corrosividad C3 o más altas y de manera particularmente preferente en categorías de corrosividad C4 o más altas.

5 En este caso las categorías de corrosividad según DIN EN ISO 12944 están definidas en relación con la pérdida de masa referida a la superficie o con la reducción de grosor tras el primer año de la salida de almacenamiento de la siguiente manera en caso de acero no aleado o de zinc:

10	C2 (ligeramente corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 10 - 200 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 1,3 - 25 µm
		zinc:	pérdida de masa > 0,7 - 5 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 0,1 - 0,7 µm
15	C3 (medianamente corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 200 - 400 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 25 - 50 µm
		zinc:	pérdida de masa > 5 - 15 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 0,7 - 2,1 µm
20	C4 (muy corrosivo):	acero no aleado:	pérdida de masa > 400 - 650 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 50 - 80 µm
		zinc:	pérdida de masa > 15 - 30 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 2,1 - 4,2 µm
25	C5-I/M (muy fuerte):	acero no aleado:	pérdida de masa > 650 - 1500 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 80 - 200 µm
		zinc:	pérdida de masa > 30 - 60 g/m <sup>2</sup> reducción de grosor > 4,2 - 8,4 µm

25 Es importante que a partir de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención puede accederse de manera sencilla a los correspondientes polvos poliméricos (por ejemplo liofilización o secado por pulverización). Estos polvos de polimerizado a los cuales se tiene acceso según la invención pueden usarse también como agentes aglutinantes en la producción de pegamentos, masas de sellado, revestimientos de resina sintética, masas para recubrimiento de papel, tejidos no tejidos de fibras, revestimientos de tejado flexibles y medios para pintar, así como en la solidificación de arena, como componente en la producción de agentes auxiliares para textiles o cuero y como  
30 modificadores de la resistencia al impacto o para la modificación de agentes aglutinantes minerales y materiales plásticos.

Otro objeto de la presente invención son masas de revestimiento que comprenden

- al menos una dispersión polimérica acuosa según la invención como agente aglutinante,
- opcionalmente al menos otro agente aglutinante, el cual se diferencia de la dispersión polimérica acuosa según  
35 la invención,
- opcionalmente al menos un reticulante, seleccionado del grupo consistente en poliisocianatos, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído,
- opcionalmente al menos un pigmento, y
- opcionalmente al menos un inhibidor de la corrosión.

40 En el caso de los otros agentes aglutinantes usados opcionalmente, los cuales se diferencian de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención, puede tratarse por ejemplo de polioles de poliácido, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliuretano, polioles de poliurea basados en agua, diluibles en agua, miscibles en agua; polioles de poliácido de poliéster, polioles de poliuretano de poliéster, polioles de poliácido de poliuretano, resinas alquídicas modificadas por poliuretano; polioles de poliuretano de poliéster modificados por ácido graso,  
45 polímeros con éteres de alilo, polímeros de injerto de los grupos de sustancias mencionadas con por ejemplo

diferentes temperaturas de transición vítrea, así como mezclas de los agentes aglutinantes mencionados. Son preferentes polioles de poliacrilato, polioles de poliéster y polioles de poliuretano.

5 Los índices de hidroxilo preferentes de estos otros agentes aglutinantes, medido según DIN 53240-2 (potenciométricamente), son 40 a 350 mg KOH/g y preferentemente 80 a 180 mg KOH/g de resina sólida para polioles de poliéster, y 15 a 250 mg KOH/g y preferentemente 80 a 160 mg KOH/g de resina sólida para polioles de poliacrilato, así como 10 a 150 mg KOH/g y preferentemente 20 a 100 mg KOH/g de resina sólida para polioles de poliuretano.

10 Adicionalmente estos otros agentes aglutinantes pueden presentar un índice de acidez según DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente) de hasta 200 mg KOH/g, preferentemente de hasta 150 y de manera particularmente preferente de hasta 100 mg KOH/g.

Otros agentes aglutinantes particularmente preferentes son polioles de poliacrilato y poliesteres.

15 Los polioles de poliacrilato presentan de manera preferente un peso molecular promedio  $M_n$  de al menos 500 g/mol, de manera particularmente preferente de al menos 1200 g/mol. El peso molecular  $M_n$  puede en principio no tener límite hacia arriba, ser preferentemente de hasta 50000 g/mol, de manera particularmente preferente de hasta 20000 g/mol, de manera muy particularmente preferente de hasta 10000 g/mol y en particular de hasta 5000 g/mol.

La determinación del peso molecular promedio se produce mediante una cromatografía de permeación en gel habitual para el experto mediante el uso de compuestos de calibrado adecuados.

20 Otros agentes aglutinantes adicionales son por ejemplo polioles de poliéster, tales como pueden obtenerse por condensación de ácidos policarboxílicos, en particular ácidos dicarboxílicos con polioles, en particular dioles. Para garantizar una funcionalidad adecuada para la polimerización del poliol de poliéster se usan parcialmente también trioles, tetroles, etc., como también triácidos.

25 Los polioles de poliéster se conocen por ejemplo de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, cuarta edición, volumen 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se usan polioles de poliéster, los cuales se obtienen por reacción de alcoholes bivalentes con ácidos carboxílicos bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes bajos o sus mezclas para la preparación de los polioles de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y estar opcionalmente por ejemplo sustituidos o insaturados por átomos de halógenos.

La invención ha de explicarse mediante los siguientes ejemplos no limitadores.

### 30 **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1**

En un recipiente de polimerización de 2 l equipado con instalaciones de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

302,0 g de agua desionizada, y

35 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio

y se calentaron a 80 °C mientras se agitaban. Al alcanzarse esta temperatura se añadieron 11,0 g de alimentación 1, a continuación de ello se añadieron mediante dosificación 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio en 5 minutos y tras ello continuó agitándose a la temperatura mencionada previamente durante otros 5 minutos.

40 A continuación se añadió mediante dosificación de manera continua manteniéndose una temperatura de 80 °C el resto de alimentación 1 en 40 minutos manteniéndose igual el flujo de cantidad. Tras ello se dejó reaccionar la mezcla de polimerización durante 10 minutos a 80 °C. A continuación de ello se añadieron en primer lugar otros 12,0 g de agua desionizada y a continuación de ello otros 2,3 g de una solución de amoniaco acuosa al 8 % en peso. Tras ello se añadió mediante dosificación de manera continua durante 90 minutos manteniéndose igual el flujo de cantidad alimentación 2. 40 minutos tras el inicio de la alimentación 2 se añadieron 3,5 g de una solución de amoniaco acuosa al 10 % en peso. Tras finalizar la alimentación 2 se dejó reaccionar la mezcla de polimerización otros 90 minutos a 80 °C y se añadieron entonces a la mezcla de polimerización 85,1 g de agua desionizada. Tras ello se enfrió la dispersión polimérica acuosa obtenida a temperatura ambiente y se filtro a través de un filtro de 50 µm.

50 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

56,3 g de agua desionizada,

3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,



- 5 56,3 g de agua desionizada,  
 3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
 1,4 g de 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoetanoico,  
 10,8 g de Solvesso 100,  
 10,8 g de butilglicol,  
 30,2 g de acrilato de n-butilo,  
 13,5 g de estireno,  
 51,3 g de metacrilato de metilo,  
 8,6 g de ácido metacrílico, y  
 10 32,1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 15 69,4 g de agua desionizada,  
 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
 3,6 g de 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoetanoico,  
 25,2 g de Solvesso 100,  
 25,2 g de butilglicol,  
 150,8 g de acrilato de n-butilo,  
 108,0 g de metacrilato de metilo, y  
 59,7 g de metacrilato de 2-hidroxietilo

20 La dispersión polimérica obtenida presentaba un contenido de sustancia sólida de 41,8 % en peso. El diámetro de partícula medio en peso de las partículas de dispersión obtenidas fue de 143 nm. El peso molecular medio en peso del polímero de la primera etapa de polímero se determinó en 43100 g/mol. El polímero total obtenido de la dispersión presentó un peso molecular medio en peso de 42200 g/mol. El índice de hidróxilo del polimerizado de dispersión se determinó en 84,8 mg KOH/g.

25 **Ejemplo 2**

La preparación del ejemplo 2 se produjo de manera completamente análoga a la preparación del ejemplo 1 con la diferencia de que las alimentaciones 1 y 2 presentaron las siguientes composiciones:

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

- 30 77,9 g de agua desionizada,  
 3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
 4,5 g de 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoetanoico,  
 30,2 g de acrilato de n-butilo,  
 13,5 g de estireno,  
 51,3 g de metacrilato de metilo,  
 35 8,6 g de ácido metacrílico, y  
 32,1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 40 119,8 g de agua desionizada,  
 1,8 g de 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoetanoico,  
 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
 150,8 g de acrilato de n-butilo,  
 105,8 g de metacrilato de metilo, y  
 59,7 g de metacrilato de 2-hidroxietilo

45 La dispersión polimérica obtenida presentaba un contenido de sustancia sólida de 42,1 % en peso. El diámetro de partícula medio en peso de las partículas de dispersión obtenidas fue de 138 nm. El peso molecular medio en peso del polímero de la primera etapa de polímero se determinó en 10300 g/mol. El polímero total obtenido de la dispersión presentó un peso molecular medio en peso de 36300 g/mol. El índice de hidróxilo del polimerizado de dispersión se determinó en 87,1 mg KOH/g.

50 Ejemplo de comparación 3

La preparación del ejemplo de comparación 3 se produjo de manera completamente análoga a la preparación del ejemplo 2 con la diferencia de que las alimentaciones 1 y 2 presentaron las siguientes composiciones:

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

- 77,9 g de agua desionizada,

- 5            3,0 g    de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
               4,5 g    de 2-etilhexiléster del ácido 2-mercaptoetanoico,  
               30,2 g   de acrilato de n-butilo,  
               13,5 g   de estireno,  
               51,3 g   de metacrilato de metilo,  
               8,6 g    de ácido metacrílico, y  
               32,1 g   de metacrilato de 2-hidroxietilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

- 10           117,3 g de agua desionizada,  
               6,0 g    de una solución acuosa al 15 % en peso de lauril sulfato de sodio,  
               150,8 g de acrilato de n-butilo,  
               105,8 g de metacrilato de metilo, y  
               59,7 g   de metacrilato de 2-hidroxietilo

- 15           La dispersión polimérica obtenida presentaba un contenido de sustancia sólida de 41,8 % en peso. El diámetro de partícula medio en peso de las partículas de dispersión obtenidas fue de 129 nm. El peso molecular medio en peso del polímero de la primera etapa de polímero se determinó en 10600 g/mol. El polímero total obtenido de la dispersión presentó un peso molecular medio en peso de 216000 g/mol. El índice de hidróxilo del polimerizado de dispersión se determinó en 85,3 mg KOH/g.

Ejemplos de uso

- 20           Las dispersiones poliméricas obtenidas en los ejemplos 1 y 2, así como en los ejemplos de comparación 1, 2 y 3 se ajustaron a través de dilución con agua desionizada a un contenido de sustancia sólida de 41,0 % en peso. De las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas de esta manera se prepararon formulaciones acuosas conforme al siguiente modo de proceder.

Preparación de formulación:

- 25           100,0 g de la correspondiente dispersión polimérica acuosa al 41 % en peso se ajustaron a temperatura ambiente mediante adición de dimetiletanolamina bajo agitación (600 RPM) a un valor de pH de 8,5. A continuación de ello se añadieron a las dispersiones poliméricas acuosas correspondientemente obtenidas bajo agitación correspondientemente 1,0 g de Hydropalat® WE 3650 (agente de extensión de la empresa BASF SE) y 0,3 g de EFKA® SL 3035 (agente de efecto deslizante de la empresa BASF SE). A continuación de ello continuó agitándose
- 30           la correspondiente dispersión polimérica durante otros 5 minutos a 600 RPM. A continuación de ello se añadieron a la dispersión polimérica acuosa obtenida en total 20,8 g de una mezcla al 1:1 (sólido/sólido) de Bayhydur® 3100 (poliisocianato alifático hidrófilo basado en hexametildiamina de la empresa Bayer MaterialScience) y Desmodur® N 3600 (poliisocianato alifático basado en hexametildiamina de la empresa Bayer MaterialScience; usado como solución al 80 % en peso en acetato de metoxipropilo), añadiéndose en primer lugar aproximadamente 5 g de la
- 35           mezcla de poliisocianato aumentando ligeramente el número de revoluciones de la agitación a 800 RPM y añadiéndose entonces tras 1 minuto el resto faltante de la mezcla de poliisocianato con un número de revoluciones de 1000 RPM. La formulación de barniz correspondientemente obtenida continuó agitándose entonces durante 1 minuto a 1000 RPM y se añadieron tras ello a la formulación de barniz bajo agitación a 600 RPM otros 3,0 g de agua desionizada y continuó agitándose durante 1 minuto a 600 RPM. En este caso se denominan a continuación las
- 40           formulaciones de barniz obtenidas con el uso del ejemplo 1 y del ejemplo 2, formulación 1 y formulación 2, y las formulaciones de barniz obtenidas con el uso de los ejemplos de comparación 1 a 3, formulaciones de comparación 1 a 3.

- 45           Directamente tras su preparación se aplicaron las formulaciones o formulaciones de comparación obtenidas con una rasqueta de 200 µm sobre una chapa de aluminio blanca (30 x 10 cm) barnizada previamente y se almacenó durante 15 minutos en condiciones normadas (23 °C, humedad de aire relativa 50 %). A continuación de ello se secaron las chapas de aluminio revestidas obtenidas en un armario de secado durante 30 minutos a 60 °C. Tras el enfriamiento se determinaron el brillo y la turbidez (Haze) de los barnices obtenidos según DIN 2813 y DIN 13803. En total se
- 50           llevaron a cabo correspondientemente 5 mediciones en diferentes puntos de las chapas de aluminio revestidas. Los valores medios obtenidos en este caso se recogen en la siguiente tabla 1. En este caso los valores de brillo tienen un valor mejor cuanto más alto es el correspondiente valor, teniendo por el contrario los correspondientes valores de turbidez (Haze) una valoración mejor cuanto más bajo es el correspondiente valor.

Tabla 1: valores de brillo y de turbidez de las formulaciones de barniz obtenidas

Formulación de barniz	Brillo (20°)	Turbidez (Haze)
Formulación 1	78	80
Formulación de comparación 1	56	243



(continuación)

Tabla 1: valores de brillo y de turbidez de las formulaciones de barniz obtenidas

Formulación de barniz	Brillo (20°)	Turbidez (Haze)
Formulación de comparación 2	44	271
Formulación 2	70	153
Formulación de comparación 3	14	340

5 A partir de los resultados se ve claramente que las formulaciones de barniz según la invención presentan en comparación con las correspondientes formulaciones de comparación valores de brillo y de turbidez claramente mejorados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica acuosa mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, **caracterizado porque** en un medio de polimerización acuoso

a) en una primera etapa de polimerización se polimerizan

- 5  $\geq 0,1$  y  $\leq 15$  % en peso de al menos un ácido mono o dicarboxílico  $C_3$  a  $C_6$   $\alpha,\beta$  monoetilénicamente insaturado (monómeros A1),  
 $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso de al menos un compuesto monoetilénicamente insaturado con al menos un grupo hidroxilo (monómeros B1),  
 10  $\geq 50$  y  $\leq 99,8$  % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que se diferencia de los monómeros A1 y B1 (monómeros C1),

sumando las cantidades de los monómeros A1 a C1 el 100 % en peso, en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un regulador de cadena de radicales, así como opcionalmente en presencia de un agente auxiliar de dispersión, con la condición de que

- 15
  - la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elija de tal manera que el polímero 1 obtenido de la primera etapa de polimerización presente un peso molecular medio en peso en el intervalo de  $\geq 5000$  y  $\leq 40000$  g/mol,
  - el tipo y las cantidades de los monómeros A1 a C1 se elijan de tal manera que el polímero 1 obtenido presente una temperatura de transición vítrea  $Tg^1$  medida según DIN EN ISO 11357-2 (2013-09) en el intervalo de  $\geq 20$  °C, tras ello en presencia del polímero 1

20 b) en una segunda etapa de polimerización se polimerizan

- $\leq 1,0$  % en peso de al menos un ácido mono o dicarboxílico  $C_3$  a  $C_6$   $\alpha,\beta$  monoetilénicamente insaturado (monómeros A2),  
 $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso de al menos un compuesto monoetilénicamente insaturado con al menos un grupo hidroxilo (monómeros B2),  
 25  $\geq 60$  y  $\leq 99,9$  % en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que se diferencia de los monómeros A2 y B2 (monómeros C2),

sumando las cantidades de los monómeros A2 a C2 el 100 % en peso, en presencia de al menos un iniciador de radicales y de al menos un regulador de cadena de radicales, así como opcionalmente en presencia de un agente auxiliar de dispersión, con la condición de que

- 30
  - la proporción de pesos de la suma de las cantidades totales de monómeros A1 a C1 (cantidad de monómeros total 1) con respecto a la suma de las cantidades totales de monómeros A2 a C2 (cantidad de monómeros total 2) se encuentre en el intervalo de 5:95 a 70:30,
  - la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elija en la segunda etapa de polimerización de tal manera que el polímero total obtenido tras la segunda etapa de polimerización presente un peso molecular medio en peso de  $\leq 75000$  g/mol, y
  - la cantidad del medio auxiliar de dispersión sea de  $\leq 3,0$  % en peso referido a la suma de cantidad de monómeros total 1 y cantidad de monómeros total 2 (cantidad de monómeros total).

40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tipo y las cantidades de los monómeros A1 a C1 se elijan de tal manera que el polímero 1 obtenido presenta una temperatura de transición vítrea  $Tg^1$  en el intervalo de  $\geq 30$  y  $\leq 75$  °C.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elije en la primera etapa de polimerización de tal manera que el polímero 1 obtenido presenta un peso molecular medio en peso en el intervalo de  $\geq 7500$  y  $\leq 25000$  g/mol.

45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la cantidad del agente auxiliar de dispersión es de  $\geq 0,3$  y  $\leq 0,7$  % en peso, referido a la cantidad de monómeros total.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cantidad de reguladores de cadena de radicales se elige en la segunda etapa de polimerización de tal manera que el polímero total obtenido presenta un peso molecular medio en peso de  $\geq 15000$  y  $\leq 50000$  g/mol.

50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se usan en la primera etapa de polimerización

- $\geq 5$  y  $\leq 10$  % en peso de monómeros A1,  
 $\geq 15$  y  $\leq 35$  % en peso de monómeros B1, y  
 $\geq 60$  y  $\leq 80$  % en peso de monómeros C1,

y en la segunda etapa de polimerización

≤ 0,1 % en peso	de monómeros A2,
≥ 15 y ≤ 35 % en peso	de monómeros B2, y
≥ 70 y ≤ 84,9 % en peso	de monómeros C2.

- 5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los monómeros de la primera y de la segunda etapa de polimerización se usan en cada caso como mezclas de monómeros.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la primera y/o la segunda etapa de polimerización se producen en presencia de un agente disolvente orgánico con un índice de evaporación de ≥ 20, determinado según DIN 53170 (2009-08).
- 10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado porque** en cada caso al menos una parte de las mezclas de monómeros se añade mediante dosificación al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado porque** la cantidad total del agente disolvente orgánico es de ≥ 1 y ≤ 25 % en peso referido a la cantidad de monómeros total.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la primera etapa de polimerización se produce en presencia de una semilla de polímero.
12. Dispersión de polimerizado acuosa que puede obtenerse conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 13. Uso de una dispersión de polimerizado acuosa según la reivindicación 12 como agente aglutinante en la fabricación de pegamentos, masas de sellado, revestimientos de resina sintética, masas para recubrimiento de papel, materiales no tejidos de fibras, revestimientos de tejado flexibles y medios para pintar, así como en la solidificación de arena, como componente en la fabricación de agentes auxiliares para textiles o cuero y como modificadores de la resistencia al impacto o para la modificación de agentes aglutinantes minerales y materiales plásticos.
- 25 14. Formulación acuosa que contiene una dispersión de polimerizado acuosa según la reivindicación 12 y al menos un componente seleccionado del grupo que comprende poliisocianato, resina de melamina-formaldehído y resina de urea-formaldehído.
15. Uso de una formulación acuosa según la reivindicación 14 como componente en la preparación de formulaciones de revestimiento.